

**Synthese und Charakterisierung  
lösungsprozessierbarer und vernetzbarer  
Methacrylat-Copolymere für den Einsatz  
als Dielektrika in der organischen Elektronik**

**D I S S E R T A T I O N**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doctor rerum naturalium**

**(Dr. rer. nat.)**

vorgelegt

**der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Dresden**

von

**M.Sc. Andreas Berndt**

geboren am 07.10.1988 in Dresden, Deutschland

Eingereicht am: 09.05.2016

Die Dissertation wurde in der Zeit von Februar 2013 bis Mai 2016 am  
Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. angefertigt.

**Gutachter**

Frau Prof. Dr. Brigitte Voit

Frau Prof. Dr. Katrin Salchert

Verteidigt am: 07.10.2016



## Danksagung

Zuallererst möchte ich Frau Prof. Dr. B. Voit (Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., IPF) und Herrn Prof. Dr. W.-J. Fischer (Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik, IHM) für die Möglichkeit zur Bearbeitung dieses sehr interessanten und anspruchsvollen cfaed-Projektes und die wissenschaftliche Betreuung danken.

Ein großer Dank geht auch an Frau PD Dr. D. Pospiech für die Betreuung sowie die wissenschaftliche Beratung und moralische Unterstützung während meiner gesamten Zeit am IPF.

Frau Prof. Dr. K. Salchert möchte ich für die Einwilligung zum kooperativen Promotionsverfahren seitens der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg (BTU; ehemals: Hochschule Lausitz (FH), University of Applied Sciences) danken.

Würde das IPF nicht über ein bemerkenswertes und starkes Team im Bereich der Analytik verfügen, gäbe es viele der Ergebnisse dieser Arbeit nicht. So geht mein Dank an Herrn Dr. H. Komber für die Unterstützung bei der NMR-Spektroskopie, an Frau P. Treppe und Frau C. Harnisch für SEC-Messungen, an Frau Dr. L. Häußler und Frau K. Arnold für DSC- und TGA-Untersuchungen, an Herrn Dr. D. Jehnichen und Prof. Dr. M. Al-Hussein für die Durchführung und Interpretation von Röntgenexperimenten (XRD, XRR), an Herrn Dr. A. Janke für AFM-Aufnahmen, an Herrn R. Schulze für ellipsometrische Messungen, an Frau K. Pöschel für Kontaktwinkeluntersuchungen (ADSA-P), an Herrn Dr. M. Malanin für die Aufnahme und Interpretation von FT-IR-Spektren sowie gleichermaßen an Herrn Dr. D. Fischer und Frau J. Muche hinsichtlich RAMAN-Spektroskopie und nicht zuletzt an Herrn Dr. P. Formanek und Frau U. Reuter für die Aufnahme von SEM- und TEM-Bildern.

Unterstützt wurde diese Arbeit maßgeblich auch durch das Mitwirken von Wissenschaftlern an Kooperationsinstituten zur Präparation organisch-elektronischer Bauteile und deren elektrischer Charakterisierung. Hier ist vor allem Herrn Dr. M. Plötner, Herrn A. Kumar und Frau Y. Ge vom Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik (IHM, TU Dresden) sowie Frau A. Günther, Herrn M. Sawatzki und Herrn J. Vahland vom Institut für Angewandte Photophysik (IAPP, TU Dresden) zu danken.

Generell gilt mein Dank dem gesamten IPF und allen Kollegen, insbesondere der Abteilung Polymerstrukturen, für das hervorragende Arbeitsklima und die Möglichkeiten zur erfolgreichen Bearbeitung meiner Promotion, nicht zuletzt durch zahlreiche fachliche Gespräche, dem Angebot an Weiterbildungsmaßnahmen und der Teilnahme an internationalen wissenschaftlichen Konferenzen (unterstützt vom Verein zur Förderung des IPF).

Ein großer Dank geht auch an all meine Freunde und meine Familie, vor allem an meine Eltern, für die stets offenen Ohren, die Unterstützung in allen Lebenslagen und der Überzeugung, alle Schwierigkeiten stets bewältigen zu können.

This work is partly supported by the German Research Foundation (DFG) within the Cluster of Excellence 'Center for Advancing Electronics Dresden' (cfaed) (financing of A. Berndt).

# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	III
Abbildungsverzeichnis.....	VII
Tabellenverzeichnis.....	XVIII
<b>1 Einleitung, Motivation und Zielstellung.....</b>	<b>2</b>
<b>2 Theoretischer Teil.....</b>	<b>9</b>
2.1 Organische/Gedruckte Elektronik.....	9
2.2 Organische Feldeffekttransistoren (OFETs) .....	10
2.2.1 Aufbau und Funktionsprinzip eines Feldeffekttransistors.....	11
2.2.2 Allgemein verwendete Materialien für OFETs.....	12
2.3 Polymere Dielektrika .....	14
2.3.1 Kapazität und Durchbruchfeldstärke.....	14
2.3.2 Anforderungen an „high-end“ Polymerdielektrika.....	21
2.3.3 Methoden zur Vernetzung von polymeren Dielektrika.....	24
2.3.4 Polymer-Nanokomposit-Dielektrika .....	28
2.3.5 Selbstorganisierende dielektrische Schichten.....	29
2.3.6 Setups zur (di)elektrischen Charakterisierung .....	30
2.4 Stand der Forschung auf dem Gebiet der Polymerdielektrika.....	32
2.5 Freie radikalische und RAFT-Copolymerisation .....	37
<b>3 Experimenteller Teil.....</b>	<b>41</b>
3.1 Verwendete Chemikalien .....	41
3.2 Angewandte Methoden, Verfahren und Geräte .....	43
3.3 Präparation dünner Polymerfilme mittels Spincoating .....	48
3.4 Cross-Linking .....	49
3.5 Synthesen.....	51
3.5.1 Monomersynthesen (niedermolekulare Verbindungen).....	51
3.5.2 Radikalische (Co)Polymerisationen.....	60
3.5.3 Polymeranaloge TMS-Entschützung .....	61
3.5.4 Methoden zur Synthese von Bariumtitanat-Nanopartikeln .....	62
<b>4 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>67</b>
4.1 Betrachtung der durchgeführten Monomer- und Polymersynthesen.....	67
4.1.1 Monomersynthesen (niedermolekulare Verbindungen).....	67
4.1.2 Radikalische (Co)Polymerisationen.....	73

4.2	Untersuchung der Vernetzungsreaktionen .....	81
4.2.1	UV-Vernetzung mittels 4-Benzoylphenylmethacrylat .....	81
4.2.2	Thermische Vernetzung mittels Propargylmethacrylat und TAMB .....	92
4.2.3	Ellipsometrische Untersuchungen zur Quellung vernetzter Polymerfilme .....	98
4.3	BaTiO <sub>3</sub> -Nanopartikel und Nanokomposite .....	101
4.3.1	Synthese und Modifizierung .....	102
4.3.2	Dispergierbarkeit der Nanopartikel in Lösungsmitteln und Polymermatrix .....	112
4.4	Einfluss der Copolymerzusammensetzung auf die thermischen Eigenschaften sowie die Struktur flüssigkristalliner Methacrylat-Copolymere hinsichtlich Selbstorganisation .....	118
4.4.1	Charakterisierung des thermischen Verhaltens mittels DSC.....	118
4.4.2	Strukturuntersuchungen im Bulk mittels XRD .....	124
4.4.3	Sichtbarkeit des thermotropen Verhaltens mittels POM.....	128
4.5	Charakterisierung von Struktur und Eigenschaften dünner Filme der untersuchten Methacrylat-Copolymere .....	131
4.5.1	Untersuchung dünner Filme mittels AFM, Ellipsometrie und SEM .....	131
4.5.2	Strukturuntersuchungen in dünnen Filmen mittels XRR .....	138
4.5.3	Kontaktwinkelmessungen mittels ADSA-P .....	141
4.6	(Di)Elektrische Charakterisierung der Homo- und Copolymere .....	145
4.6.1	Theoretische Berechnungen der relativen Permittivität.....	145
4.6.2	Einflussfaktoren auf die (di)elektrischen Eigenschaften.....	147
4.6.3	Einsatz der Dielektrika in organischen Feldeffekttransistoren .....	156
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>163</b>
	Literaturverzeichnis .....	XXI
	Anhang.....	XXVIII
	Akademischer Werdegang .....	LVII
	Referenzliste .....	LVIII

## Abkürzungsverzeichnis

AcOH	Essigsäure
ADDP	1,1-(Azodicarbonyl)dipiperidin
ADSA-P	Achsensymmetrische Tropfenprofilanalyse [engl.] Axisymmetric Drop Shape Analysis Profile
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
AFM	Rasterkraftmikroskopie [engl.] Atomic Force Microscopy
Ag-Neo	Silberneodecanoat
Ag-NP	Silbernanopartikel
ATRP	atom transfer radical polymerization
BBB	Poly(benzobisimidazobenzophenanthrolin)
BFMB	1,3-Bis(trifluormethyl)benzen
BPMA	4-Benzoylphenylmethacrylat
CL	Vernetzung, Vernetzer [engl.] Cross-Linking, Cross-Linker
ClEtOH	$\omega$ -Chlorethanol
ClHexOH	$\omega$ -Chlorhexanol
ClOctOH	$\omega$ -Chloroctanol
CPBDT	2-Cyano-2-propylbenzodithioat
CPDTC	2-Cyano-2-propyldodecyltrithiocarbonat
CPPAMA	x-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]alkylmethacrylate, x=2: ethyl (CPPEMA), x=6: hexyl (CPPHMA), x=8: octyl (CPPOMA)
CPPAOH	x-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]alkylalkohole, x=2: ethyl (CPPEOH), x=6: hexyl (CPPHOH), x=8: octyl (CPPOOH)
CYTOP	[engl.] cyclic transparent optical polymer Poly(1,1,2,4,4,5,5,6,7,7-decafluoro-3-oxa-1,6-heptadiene)
DCM	Dichlormethan
DE	Dielektrikum [engl.] Dielectric
DDAT	2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionsäure
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat
DMF	N,N-Dimethylformamid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie [engl.] Differential Scanning Calorimetry

EtAc	Ethylacetat
ESB	energy selective backscattered detector
FET	Feldeffekttransistor
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
HBCN	4'-Hydroxy-4-biphenylcarbonitril
4HBP	4-Hydroxybenzophenon
HL	Halbleiter
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
MACl	Methacryloylchlorid
MEEAA	2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]essigsäure [engl.] 2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]acetic acid
MEEACl	2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]essigsäurechlorid [engl.] 2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]acetyl chloride
MEEEPA	{2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethyl}phosphonsäure [engl.] {2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl}phosphonic acid
MEK	Methylethylketon (Butanon)
MIM	Metall-Isolator-Metall [engl.] metal-insulator-metal
MIS	Metall-Isolator-Halbleiter [engl.] metal-insulator-semiconductor
MMA	Methylmethacrylat
MOSFET	Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor [engl.] metal-oxide-semiconductor field-effect transistor
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie [engl.] Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
NP	Nanopartikel
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PANI	Polyanilin
PBTTT	Poly(2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno-[3,2-b]thiophen)
PDI-DTT	Poly[ <i>N,N</i> -bis(2-decyltetradecyl)-3,4,9,10-perylendiimid-dithienothiophen]
P(DPP2ODT2-TT)	Poly[ <i>N,N</i> -bis(2-octyldodecyl)diketopyrrolopyrrol-dithienylthieno[3,2-b]thiophen]
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethyldioxythiophen):Poly(styrensulfonsäure)
PgMA	Propargylmethacrylat
PGMEA	Propylenglycolmonomethyletheracetat

P(NDI2OD-T2)	Poly{[ <i>N,N'</i> -bis(2-octyldodecyl)-naphthalen-1,4,5,8-bis(dicarboximid)-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophen)}
PPh <sub>3</sub>	Triphenylphosphin
PPy	Poly( <i>N</i> -methylpyrrol)
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung [engl.] Physical Vapor Deposition
RAFT	Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation [engl.] Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer
SEM	Rasterelektronenmikroskopie [engl.] Scanning Electron Microscopy
SAXS	Kleinwinkelröntgenbeugung/-streuung [engl.] Small Angle X-ray Scattering
SC	Semiconductor
SE2	secondary electron detector
SEC	Größenausschlusschromatographie [engl.] Size Exclusion Chromatography
sfMA	semifluoriertes Methacrylat
sfMA-H10F10	semifluoriertes Methacrylat mit einer H10F10-Seitenkette, Henicosafuoricosylmethacrylat, 1'H,1'H,2'H,2'H,3'H,3'H,4'H,4'H,5'H,5'H, 6'H,6'H,7'H,7'H,8'H,8'H,9'H,9'H,10'H,10'H-Perfluoricosylmethacrylat
sfOH	semifluorierter Alkohol
sfOH-H10F10	semifluorierter Alkohol mit einer H10F10-Seitenkette Henicosafuoricosanol, 1'H,1'H,2'H,2'H,3'H,3'H,4'H,4'H,5'H,5'H,6'H,6'H, 7'H,7'H,8'H,8'H,9'H,9'H,10'H,10'H-Perfluoricosanol
SmA	Smektische A-Phase
TAMB	1,3,5-Tris(azidomethyl)benzen
TBMB	1,3,5-Tris(brommethyl)benzen
TBP	Tributylphosphin
T-CL	Thermische Vernetzung
TEA	Triethylamin
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFT	Dünnschichttransistor [engl.] Thin-Film Transistor
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolettstrahlung
UV-CL	UV-Vernetzung

WAXS	Weitwinkelröntgenbeugung/-streuung [engl.] Wide Angle X-ray Scattering
XRD	Röntgenbeugung [engl.] X-ray Diffraction
XRR	Röntgenreflektometrie [engl.] X-ray Reflectivity

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematische Darstellung eines flexiblen OFETs (links); gedruckte OFETs auf flexiblem Substrat (Polyethylenterephthalat), hergestellt in Kooperation zwischen IPF und pmTUC im Rahmen des cfaed (TU Dresden), mit Poly(3,4-ethylendioxythiophen):Poly(styrensulfonsäure) (PEDOT:PSS) als Source-, Drain- und Gate-Elektrode, CYTOP (cyclic transparent optical polymer) als Dielektrikum und Poly[N,N'-bis(2-octyldodecyl)diketopyrrolopyrrol-dithienylthieno[3,2-b]thiophen] (P(DPP2ODT2-TT)) als Halbleiter (rechts), <i>Photo: A. Berndt</i> . ....	3
Abbildung 2:	Konzept zur Entwicklung neuer dielektrischer Methacrylat-Copolymere, deren Comonomere die nötigen Funktionen und Eigenschaften zur Realisierung der hohen Anforderungen an Dielektrika für OFETs besitzen. ....	4
Abbildung 3:	HeliaFilm® - von Heliatek GmbH entwickelte organische Photovoltaik mit dem derzeitigen Weltrekord von 13.2% für die Zelleffizienz <sup>[33]</sup> . ....	9
Abbildung 4:	Beispiele für das Anwendungspotential von OLEDs z.B. in Beleuchtungseinheiten <sup>[34]</sup> oder flexiblen Displays <sup>[35]</sup> (www.novaled.com). ....	10
Abbildung 5:	Aufbau eines Feldeffekttransistors; hier: Bottom-Gate Top-Contact. ....	11
Abbildung 6:	Schematische Darstellung der vier Grundformen von FETs: a) Bottom-Gate Top-Contact (staggered), b) Bottom-Gate Bottom-Contact (coplanar), c) Top-Gate Bottom-Contact (staggered), d) Top-Gate Top-Contact (coplanar). ....	11
Abbildung 7:	Strukturformeln von Polyethylenterephthalat (PET), einem aromatischen Polyimid (PI) und Polyethylnaphthalat (PEN) für den Einsatz als flexible Substrate in der organischen Elektronik. ....	12
Abbildung 8:	Strukturformeln der organischen Halbleiter P3HT <sup>[48,51]</sup> , Sexithiophen <sup>[39]</sup> , Pentacen <sup>[42,43]</sup> , P(DPP2ODT2-TT) <sup>[56]</sup> , PBTTT <sup>[57,58]</sup> , PDI-DTT <sup>[59]</sup> , P(NDI2OD-T2) <sup>[44,60]</sup> , BBB (auch BBL) <sup>[61,62]</sup> und des anorganischen Halbleiters C60 (Fulleren) <sup>[63]</sup> . ....	13
Abbildung 9:	Strukturformeln des niedermolekularen metallorganischen Precursors Silber-neodecanoat (Ag-Neo) sowie der als Elektrodenmaterial eingesetzten Polymere Poly(3,4-ethylendioxythiophen):Poly(styrensulfonsäure) (PEDOT:PSS) und Polyanilin (PANI). ....	14
Abbildung 10:	Chemische Strukturen von PMMA, PVP und CYTOP. ....	14
Abbildung 11:	Frequenzabhängigkeit der relativen Permittivität (modifizierte Darstellung der Abbildung aus <sup>[65]</sup> ). ....	16
Abbildung 12:	Chemische Strukturen gebräuchlicher polymerer Dielektrika. ....	18
Abbildung 13:	Graphische Darstellung des Verlustwinkels $\delta$ im realen verlustbehafteten Dielektrikum (modifizierte Darstellung der Abbildungen aus <sup>[98]</sup> und <sup>[99]</sup> ). ....	19
Abbildung 14:	Gegenüberstellung der Abhängigkeit der relativen Permittivität $k$ und des dielektrischen Verlustfaktors $\tan\delta$ von der Frequenz $f$ (modifizierte Darstellung der Abbildungen aus <sup>[99]</sup> ). ....	20



Abbildung 15:	Idee zur Optimierung der HL/DE-Grenzfläche aufgrund verbesserter Wechselwirkung durch Kombination eines in dieser Arbeit hergestellten vernetzbaren dielektrischen Methacrylat-Copolymers mit zur Selbstorganisation führenden flüssigkristallinen Seitenketten zusammen mit einem Halbleiterpolymer mit äquivalenten Seitenkettenfunktionalitäten. ....	23
Abbildung 16:	Cross-Linking mittels 1,6-Bis(trichlorsilyl)hexan bei Raumtemperatur durch Luftfeuchtigkeit ( $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ ). ....	24
Abbildung 17:	UV-induzierte Vernetzung durch Cyclisierung der C-C-Doppelbindungen von Poly(vinylcinnamat) <sup>[114]</sup> . ....	25
Abbildung 18:	Thermisch induzierte Vernetzungsreaktion zwischen den Carbonsäuregruppen und der Epoxidspezies <sup>[115]</sup> . ....	25
Abbildung 19:	Struktur eines hochverzweigten Polyphenelyne sowie von Poly(styren-co-azidomethylstyren) und TAMB. ....	26
Abbildung 20:	Strukturformel von Poly(styren/azidomethylstyren/methylmethacrylat). ....	26
Abbildung 21:	Schematische Darstellung der Reaktion von BPMA mit einer beliebigen CH-, CH <sub>2</sub> - oder CH <sub>3</sub> -Gruppe innerhalb der Polymerketten. ....	27
Abbildung 22:	Schematische Darstellung der Reaktion von PgMA mit TAMB. ....	27
Abbildung 23:	UV-induzierte Bildung von Nitrenen und Folgereaktionen (auch thermolytisch möglich). ....	28
Abbildung 24:	Schematische Darstellung eines MIM-Setups, eines MIS-Setups und eines OFETs. ....	31
Abbildung 25:	Typische Verläufe von Messkurven zur Bestimmung von Durchbruchfeldstärke, Kapazität und Transistorparametern: Strom-Spannungs-Kurve ( $I-U$ ), frequenzabhängiger Kapazitätsverlauf ( $C-f$ ), Outputcharakteristik ( $I_D-U_D$ ), Transfercharakteristik ( $I_D-U_G$ ) (von links nach rechts). ....	31
Abbildung 26:	Mechanismus der Freien Radikalischen Polymerisation <sup>[142-144]</sup> . ....	37
Abbildung 27:	Mechanismus der RAFT-Polymerisation <sup>[145-147]</sup> . ....	38
Abbildung 28:	Synthese von 4-Benzoylphenylmethacrylat ausgehend von Methacryloylchlorid und 4-Hydroxybenzophenon. ....	68
Abbildung 29:	Synthese der x-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]alkylalkohole am Beispiel von 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylalkohol ausgehend von $\omega$ -Chlorhexanol und 4'-Hydroxy-4-biphenylcarbonitril. ....	69
Abbildung 30:	Synthese der x-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]alkylmethacrylate am Beispiel von 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylmethacrylat ausgehend von Methacryloylchlorid und 6-[4-(4'-Cyano-phenyl)phenoxy]hexylalkohol. ....	69
Abbildung 31:	Synthese des semifluorierten Alkohols sfOH-H10F10 durch radikalische Addition von Perfluordecyliodid an 9-Decen-1-ol und anschließender selektiver Dehalogenierung mittels Tri-n-butylzinnhydrid. ....	70
Abbildung 32:	Synthese des semifluorierten Methacrylates sfMA-H10F10 ausgehend von Methacryloylchlorid und dem semifluorierten Alkohol sfOH-H10F10. ....	70

Abbildung 33:	Mitsunobu-Veresterung von Methacrylsäure und dem semifluorierten Alkohol sfOH-H10F10 zum semifluorierten Methacrylat sfMA-H10F10. ....	71
Abbildung 34:	Synthese von 1,3,5-Tris(azidomethyl)benzen ausgehend von 1,3,5-Tris-(brommethyl)benzen und Natriumazid. ....	72
Abbildung 35:	Schematische Darstellung der (Co)Polymersynthesen mit anschließenden Vernetzungsreaktionen. Die molaren Anteile der Comonomere variieren zwischen 0 und 100 mol%. ....	73
Abbildung 36:	Allgemeine Struktur eines RAFT-Agenz, sowie von DDAT, CPBDT und CPDTC (von links nach rechts). ....	79
Abbildung 37:	Mechanismus der UV-Vernetzungsreaktion des im Polymer (~~~~) eingebauten BPMA mit im Polymer befindlichen C-H-Bindungen von CH <sub>2</sub> - und CH <sub>3</sub> -Gruppen. <sup>[118]</sup> ....	81
Abbildung 38:	UV-Spektren von 4-Benzoylphenylmethacrylat (AB05) sowie von P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> ) (AB94) in Chloroform mit gekennzeichneten Absorptionsmaxima (rot) und einstellbarer Gerätewellenlängen (grün). ....	82
Abbildung 39:	Gegenüberstellung der IR-Spektren (Bereich 1500 cm <sup>-1</sup> bis 1800 cm <sup>-1</sup> ) der Monomere MMA und BPMA (AB05) sowie der Polymere PMMA (AB47) und P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> ) (AB94). ....	83
Abbildung 40:	Veränderung der IR-Banden des Polymers P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> ) (AB94, Wafer 252, $d \approx 600$ nm) mit zunehmender Bestrahlung bei 365 nm (BIO-LINK <sup>TM</sup> UV-Crosslinker).....	84
Abbildung 41:	Relative Abnahme der Ausgangsflächen ausgewählter Banden im unbestrahlten Polymerfilm ( $d \approx 600$ nm) zur Kontrolle des UV-Vernetzungsprozesses in P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> ) bei 365 nm. ....	85
Abbildung 42:	Veränderung der IR-Banden des Polymers P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> ) (AB94, Wafer 251, $d \approx 600$ nm) mit zunehmender Bestrahlung bei 254 nm (BIO-LINK <sup>TM</sup> UV-Crosslinker).....	86
Abbildung 43:	Relative Abnahme der Ausgangsflächen ausgewählter Banden im unbestrahlten Polymerfilm ( $d \approx 600$ nm) zur Kontrolle des UV-Vernetzungsprozesses in P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> ) bei 254 nm. ....	86
Abbildung 44:	Vergleich der IR-Spektren bestrahlter Copolymerfilme mit (a) 365 nm und einer Energie von 500 J/cm <sup>2</sup> (blau), (b) 254 nm und einer Energie von 6 J/cm <sup>2</sup> (rot) und (c) 254 nm und einer Energie von 50 J/cm <sup>2</sup> (grün). ....	88
Abbildung 45:	Untersuchung des möglichen UV-induzierten Polymerabbaus von P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> ) mittels <sup>1</sup> H-NMR; oben links: Bestrahlung mit 254 nm; oben rechts: Bestrahlung mit 365 nm; unten: Vergleich Ausgangsspektrum (blau) und Spektren bestrahlter Proben mit 254 nm (grün) und 365 nm (rot) mit je 3 J/cm <sup>2</sup> und 200 J/cm <sup>2</sup> (gleiche Abnahme der Carbonylbande des BPMA um 70% in IR-Spektren dünner Polymerfilme). ....	89
Abbildung 46:	Relative Abnahme der Ausgangsflächen ausgewählter Banden im unbestrahlten Polymerfilm ( $d \approx 600$ nm) zur Kontrolle der UV-Vernetzungsprozesse in Copolymeren mit selbstorganisierenden Comonomeren bei	

	254 nm: a) P(MMA <sub>35</sub> /BPMA <sub>11</sub> /CPPEMA <sub>54</sub> ) (Wafer 264), b) P(MMA <sub>38</sub> /BPMA <sub>12</sub> /CPPHMA <sub>50</sub> ) (Wafer 265), c) P(MMA <sub>38</sub> /BPMA <sub>11</sub> /CPPOMA <sub>51</sub> ) (Wafer 266), d) P(MMA <sub>42</sub> /BPMA <sub>22</sub> /sfMA-H10F10 <sub>36</sub> ) (Wafer 267).....	91
Abbildung 47:	Selbsttragende Polymerfilme der UV-vernetzbaeren Copolymere P(MMA <sub>91</sub> /BPMA <sub>9</sub> ) (AB07, links) und P(MMA <sub>38</sub> /BPMA <sub>12</sub> /CPPHMA <sub>50</sub> ) (AB20, rechts) nach UV-Vernetzung in Chloroform.....	91
Abbildung 48:	Schematische Darstellung der sterischen Hinderung der Vernetzungsreaktion von BPMA durch die selbstorganisierenden Comonomere/ Seitenketten CPPAMA (links und Mitte) sowie einer Möglichkeit zur Erhöhung der Flexibilität des Vernetzers mit Hilfe von Alkylspacern zur besseren Zugänglichkeit für die Vernetzung. ....	92
Abbildung 49:	Thermisch induzierte Vernetzungsreaktion der C-C-Dreifachbindungen des PgMA (hier im P(MMA/PgMA)-Copolymer) mit dem niedermolekularen Additiv TAMB unter Bildung von Triazolringen.....	93
Abbildung 50:	RAMAN-Spektren von unvernetzten (blau) und von vernetzten (rot) Polymerfilmen von (P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )) auf Si-Wafern; oben: Vernetzung bei 130 °C über 24 h (Wafer 239 & 240); unten: Vernetzung bei 100 °C über 24 h (Wafer 248).....	94
Abbildung 51:	FT-IR-Spektren von unvernetzten (grün) und bei 100 °C (braun) bzw. 130 °C (rot) vernetzten P(MMA <sub>85</sub> /PgMA <sub>15</sub> )-Filmen (24 h) auf Si-Wafern mit Einschub zur Vergrößerung der Azid-Banden (Wafer 337 und 338).....	96
Abbildung 52:	FT-IR-Spektren unvernetzter und thermisch vernetzter (24 h, 130 °C) Copolymerfilme mit selbstorganisierenden Seitenketten-Comonomeren CPPHMA und sfMA-H10F10 auf Si-Wafern; a) P(MMA <sub>37</sub> /PgMA <sub>9</sub> /CPPHMA <sub>54</sub> ) (AB23, Wafer 339) und b) P(MMA <sub>49</sub> /PgMA <sub>15</sub> /sfMA-H10F10 <sub>36</sub> ) (AB65, Wafer 340). ....	96
Abbildung 53:	RAMAN-Spektren unvernetzter und thermisch vernetzter (24 h, 130 °C) Copolymerfilme mit selbstorganisierenden Seitenketten-Comonomeren CPPHMA und sfMA-H10F10 auf Si-Wafern; a) P(MMA <sub>37</sub> /PgMA <sub>9</sub> /CPPHMA <sub>54</sub> ) (AB23, Wafer 366) und b) P(MMA <sub>49</sub> /PgMA <sub>15</sub> /sfMA-H10F10 <sub>36</sub> ) (AB65, Wafer 367).....	97
Abbildung 54:	Selbsttragende Polymerfilme (a und c) der thermisch vernetzten Copolymere P(MMA <sub>90</sub> /PgMA <sub>10</sub> ) (AB21, a und b) und P(MMA <sub>37</sub> /PgMA <sub>9</sub> /CPPHMA <sub>54</sub> ) (AB23, c und d) nach Vernetzung in Chloroform (b und d). ....	98
Abbildung 55:	Zeitlicher Verlauf der Zunahme der Schichtdicke vernetzter Polymerfilme auf Si-Wafern in Butylacetat ( <i>in situ</i> ). ....	99
Abbildung 56:	Postulierter Mechanismus <sup>[166]</sup> und Bruttoreaktionsgleichung zur Synthese von BaTiO <sub>3</sub> ausgehend von TiCl <sub>4</sub> und BaCl <sub>2</sub> . ....	102
Abbildung 57:	Synthese von BaTiO <sub>3</sub> ausgehend von Barium und Titan(IV)isopropoxid in Benzylalkohol.....	103
Abbildung 58:	Postulierter Mechanismus <sup>[167]</sup> zur Synthese von BaTiO <sub>3</sub> ausgehend von metallischem Barium und Titanium(IV)isopropoxid in Benzylalkohol. For-	

	mierung von BaTiO <sub>3</sub> -Nanopartikeln ausgehend von der sich bildenden Ti-O-Ti-Spezies. ....	103
Abbildung 59:	Synthese von BaTiO <sub>3</sub> ausgehend von Barium und Titan(IV)isopropoxid in Ethanol/Wasser.....	104
Abbildung 60:	Mechanismus zur Synthese von BaTiO <sub>3</sub> ausgehend von metallischem Barium und Titanium(IV)isopropoxid in Ethanol/Wasser, abgeleitet vom allgemeinen Mechanismus wässriger Sol-Gel-Chemie <sup>[197]</sup> . ....	105
Abbildung 61:	IR-Spektrum von kommerziell erhältlichen BaTiO <sub>3</sub> -NPs (Sigma Aldrich), nach GUANGNENG et al. <sup>[166]</sup> synthetisierten BaTiO <sub>3</sub> -NPs und nach NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup> synthetisierten BaTiO <sub>3</sub> -NPs.....	105
Abbildung 62:	Röntgendiffraktogramme von BaTiO <sub>3</sub> -Bulkmaterial, kommerziell erhältlichen BaTiO <sub>3</sub> -NPs (Sigma Aldrich), nach GUANGNENG et al. <sup>[166]</sup> synthetisierten BaTiO <sub>3</sub> -NPs und nach NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup> synthetisierten BaTiO <sub>3</sub> -NPs.....	106
Abbildung 63:	Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Oberflächenmodifizierung von BaTiO <sub>3</sub> -Nanopartikeln. ....	108
Abbildung 64:	FT-IR-Spektren von BaTiO <sub>3</sub> -Nanopartikeln (synthetisiert nach NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup> ) und BaTiO <sub>3</sub> -MEEAA-Nanopartikeln (modifiziert nach TAROATA et al. <sup>[171]</sup> ). ....	109
Abbildung 65:	FT-IR-Spektren von BaTiO <sub>3</sub> -Nanopartikeln (synthetisiert nach NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup> ) und BaTiO <sub>3</sub> -MEEPA-Nanopartikeln (vergleichbar modifiziert wie nach TAROATA et al. <sup>[171]</sup> ). ....	109
Abbildung 66:	TGA-Kurven von BaTiO <sub>3</sub> -Nanopartikeln (synthetisiert nach NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup> ) und mit MEEAA bzw. MEEPA modifizierten BaTiO <sub>3</sub> -Nanopartikeln (modifiziert nach TAROATA et al. <sup>[171]</sup> ). ....	110
Abbildung 67:	Dispersionen der von Sigma Aldrich kommerziell erhältlichen BaTiO <sub>3</sub> -Nanopartikel (unmodifiziert) in Dichlormethan (links), Chloroform (Mitte) und Methylethylketon (rechts).....	112
Abbildung 68:	TEM-Bilder; 2 ma% PMMA (AB47) bezogen auf MEK mit 5 ma% BaTiO <sub>3</sub> von Sigma Aldrich bezogen auf PMMA; Maßbalken: links 2 µm, rechts 500 nm. ....	113
Abbildung 69:	Bestimmung der Primärpartikeldurchmesser anhand von TEM-Aufnahmen und Auswertung mit dem Programm Scandium. ....	113
Abbildung 70:	TEM-Bilder; links & Mitte: 2 ma% PMMA (AB47) bezogen auf MEK, 5 ma% BaTiO <sub>3</sub> synthetisiert nach NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup> (AB60) bezogen auf PMMA; Maßbalken: links 2 µm, Mitte 200 nm; rechts: 1 ma% PMMA (AB47) bezogen auf MEK, 5 ma% BaTiO <sub>3</sub> -MEEAA synthetisiert/modifiziert nach TAROATA et al. <sup>[171]</sup> (AB70) bezogen auf PMMA; Maßbalken: 200 nm.....	114
Abbildung 71:	Dispersionen der nach NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup> synthetisierten und nach TAROATA et al. <sup>[171]</sup> modifizierten BaTiO <sub>3</sub> -MEEAA-Nanopartikel (links) und der BaTiO <sub>3</sub> -MEEPA-Nanopartikel (rechts) in PGMEA. ....	114

Abbildung 72:	TEM-Bilder; links: BaTiO <sub>3</sub> synthetisiert nach HUANG et al. (AB100-0); Mitte: BaTiO <sub>3</sub> -OH hydroxyliert nach CHANG et al. <sup>[169]</sup> (AB100-1); rechts: BaTiO <sub>3</sub> -OH-MEEAA (AB100-2); Maßbalken: links & rechts 200 nm, Mitte 100 nm.....	115
Abbildung 73:	Dispersionen der nach HUANG et al. synthetisierten BaTiO <sub>3</sub> -Nanopartikel (unmodifiziert) in PGMEA, MEK, Toluol und MEK/Toluol 1/1 v/v (von links nach rechts) nach 1 h Ultraschall und 90 min Stehen.....	116
Abbildung 74:	Dispersionen von BaTiO <sub>3</sub> -Nanopartikeln in PGMEA; links: von Sigma Aldrich; Mitte: nach HUANG et al. <sup>[168]</sup> synthetisiert und nach CHANG et al. <sup>[169]</sup> hydroxyliert; rechts: zusätzlich mit MEEAA modifiziert; nach 1 h Ultraschall und 1 h Stehen. ....	116
Abbildung 75:	Strukturformeln von PMMA, P(MMA/BPMA) und P(MMA/PgMA).....	119
Abbildung 76:	Strukturformeln der Homopolymere P(CPPAMA) mit den Alkylspacerlängen $x = 2, 6$ und $8$ , der 50/50-Copolymere P(MMA/CPPAMA) und der Copolymere P(MMA/BPMA/CPPHMA) mit unterschiedlichem Gehalt an CPPHMA von 50 ... 90 mol%. ....	120
Abbildung 77:	DSC-Kurven (zweites Aufheizen) der Homo- und Copolymere mit CPPAMA-Comonomeren; von unten nach oben mit zunehmender Länge des Alkylspacers; jeweils dargestellt das Homopolymer sowie ein 50/50-Copolymer mit MMA.....	121
Abbildung 78:	DSC-Kurven (2. Aufheizen) der Copolymerreihe P(MMA/BPMA/CPPHMA) mit steigendem Gehalt an CPPHMA ( $x = 6$ ) von unten nach oben. ....	122
Abbildung 79:	Strukturformeln der semifluorierten Methacrylat-Copolymere P(MMA/BPMA/sfMA-H10F10) und P(MMA/PgMA/sfMA-H10F10).....	123
Abbildung 80:	DSC-Kurven (2. Aufheizen) der semifluorierten Methacrylat-Copolymere mit steigendem Gehalt an sfMA-H10F10 von unten nach oben. ....	123
Abbildung 81:	Strukturformel des semifluorierten Polythiophens (Terpolymer) P[(T-alt-HT)-co-(T-alt-sfT)] bestehend aus Thiophen (T), Hexylthiophen (HT) und semifluoriertem Thiophen (sfT) mit H10F10-Seitenketten (synthetisiert von S. Stein <sup>[207]</sup> und S. Dohlig, TUD, IPF). ....	124
Abbildung 82:	Röntgendiffraktogramme der Homo- und Copolymere mit CPPAMA-Comonomeren (getempert); von unten nach oben mit zunehmender Länge des Alkylspacers; jeweils dargestellt das Homopolymer sowie ein 50/50-Copolymer mit MMA. ....	125
Abbildung 83:	Röntgendiffraktogramme der Copolymerreihe P(MMA/BPMA/CPPHMA) mit steigendem Gehalt an CPPHMA ( $x = 6$ ) von unten nach oben (Proben getempert).....	125
Abbildung 84:	Schematische Darstellung einer smektischen Schichtstruktur der P(CPPHMA)-Homopolymers (links) sowie der postulierten Strukturbildung innerhalb der CPPHMA-Copolymere (rechts). <sup>[211]</sup> .....	126
Abbildung 85:	Röntgendiffraktogramme der semifluorierten Methacrylat-Copolymere mit steigendem Gehalt an sfMA-H10F10 von unten nach oben (Proben getempert).....	127

Abbildung 86:	Stark vereinfachte schematische Darstellung der lamellaren Schichtstruktur semifluorierter Methacrylat-Copolymere mit dem Schichtabstand zwischen den Polymerhauptketten (blau) und den semifluorierten Seitenketten (grün) $d_1$ und dem Abstand der semifluorierten Seitenketten untereinander innerhalb der Schichten $d_2$ .....	127
Abbildung 87:	Röntgendiffraktogramm des semifluorierten Polythiophen-Terpolymers P[(thiophen-alt-hexylthiophen)-co-(thiophen-alt-H10F10-thiophen)] mit 50 mol% Thiophen (T), 25 mol% Hexylthiophen (HT) und 25 mol% semifluoriertem Thiophen mit einer H10F10-Seitenkette (sfT) (Probe getempert); DCM-Phase der Soxhlett-Extraktion (synthetisiert von S. Dohlig nach Vorschrift von S. Stein <sup>[207]</sup> , TUD, IPF). ....	128
Abbildung 88:	Schematische Darstellungen einer kristallinen, smektischen, nematischen und isotropen Phase (von links nach rechts). <sup>[214,216]</sup> .....	129
Abbildung 89:	Vergleich der flüssigkristallinen Phasen von P(CPPUMA) ( $x = 11$ , links) <sup>[22]</sup> und P(CPPOMA) ( $x = 8$ , rechts); klassifiziert als smektische A-Phase (SmA).....	129
Abbildung 90:	POM-Aufnahmen von PMMA (Referenz) und von thermotropen flüssigkristallinen Phasen von P(CPPOMA), P(CPPHMA), P(BPMA <sub>12</sub> /CPPHMA <sub>88</sub> ), P(MMA <sub>44</sub> /PgMA <sub>15</sub> /sfMA-H10f10 <sub>36</sub> ), in den aus DSC-Untersuchungen bekannten Temperaturbereichen, in denen die Polymere flüssigkristallines Verhalten zeigen (zwischen $T_g$ und $T_i$ bzw. $T_m$ und $T_i$ ). ....	130
Abbildung 91:	AFM-Bilder von Si-Wafer (oben links, $R_a = 0.1 - 0.2$ nm), Si-Al-Wafer (oben rechts, $R_a = 1.4 - 2.0$ nm), P(MMA/BPMA) auf Si-Wafer (unten links, AB94, Wafer 297, $R_a = 0.2$ nm) und auf Si-Al-Wafer (unten rechts, AB94, Wafer 298, $R_a = 0.3$ nm).....	132
Abbildung 92:	AFM-Bilder von P(CPPHMA) (AB44) auf Si-Al-Wafer ohne Temperung (links, Wafer 115, $R_a = 2.3 - 5.7$ nm), mit Temperung bei 85 °C (Mitte, Wafer 116, $R_a = 3.6 - 4.3$ nm) und bei Temperung bei 130 °C (rechts, Wafer 117, $R_a = 3.5 - 6.9$ nm). ....	132
Abbildung 93:	AFM-Bilder von PMMA (AB06) und P(MMA/BPMA) (AB94) auf Si-Al-Wafer, gespincoated aus DCM (links, 1 ma%, Wafer 112, $R_a = 0.2 - 0.3$ nm), aus MEK (Mitte, 1 ma%, Wafer 298, $R_a = 0.3$ nm) und aus ButAc (rechts, 2 ma% Wafer 365, $R_a = 0.5$ nm.) .....	133
Abbildung 94:	AFM-Bilder von P(MMA/PgMA) (AB92) auf Si-Al-Wafer unvernetzt (oben links, Wafer 303, $R_a = 0.4$ nm) und mit TAMB vernetzt als Einzelschicht (oben rechts, Wafer 304, $R_a = 1.6$ nm), als Doppelschicht (unten links, Wafer 305, $R_a = 0.6$ nm) und als Dreifachschicht (unten rechts, Wafer 306, $R_a = 0.4$ nm).....	134
Abbildung 95:	AFM-Bilder von P(MMA/PgMA) (AB92) mit BaTiO <sub>3</sub> -Nanopartikeln (ca. 55 nm) auf Si-Al-Wafer als Einzelschicht (links, Wafer 307, $R_a = 8.6$ nm) sowie als Dreifachschicht mit zwei zusätzlichen P(MMA/PgMA)-Schichten (rechts, Wafer 308, $R_a = 4.1$ nm); de der Schichten wurde thermisch mit TAMB vernetzt. ....	135

Abbildung 96:	SEM-Aufnahmen mit ESB-Detektor von P(MMA/PgMA)-BaTiO <sub>3</sub> -Nanokompositen (dünne Filme auf Si-Wafer) als Einzelschicht (oben) sowie als Dreierschicht mit zwei zusätzlichen P(MMA/PgMA)-Schichten (unten); jede der Schichten wurde nach der Abscheidung thermisch mit TAMB vernetzt. ....	136
Abbildung 97:	SEM-Aufnahmen mit SE2-Detektor von P(MMA/PgMA)-BaTiO <sub>3</sub> -Nanokompositen (dünne Filme auf Si-Wafer) als Einzelschicht (oben) sowie als Dreierschicht mit zwei zusätzlichen P(MMA/PgMA)-Schichten (unten); jede der Schichten wurde nach der Abscheidung thermisch mit TAMB vernetzt. ....	137
Abbildung 98:	XRR-Kurve eines ungetemperten Films des Homopolymers P(CPPHMA) (AB44) auf Siliciumwafer. ....	138
Abbildung 99:	XRR-Kurven eines ungetemperten und eines getemperten Films des P(MMA <sub>12</sub> /CPPHMA <sub>88</sub> )-Copolymers (AB43) auf Si-Al-Wafern.....	139
Abbildung 100:	XRR-Kurven eines ungetemperten und eines bei 130 °C getemperten Films des Copolymers P(MMA <sub>49</sub> /PgMA <sub>15</sub> /sfMA <sub>36</sub> ) (AB65) auf Si-Al-Wafern sowie eines unbeschichteten Si-Al-Wafers.....	139
Abbildung 101:	XRR-Kurven thermisch behandelter Filme der semifluorierten Copolymere P(MMA <sub>42</sub> /BPMA <sub>22</sub> /sfMA <sub>36</sub> ) (AB58), P(MMA <sub>44</sub> /PgMA <sub>16</sub> /sfMA <sub>40</sub> ) (AB62), P(MMA <sub>49</sub> /PgMA <sub>15</sub> /sfMA <sub>36</sub> ) (AB65) und P(MMA <sub>41</sub> /PgMA <sub>14</sub> /sfMA <sub>45</sub> ) (AB82) auf Si-Al-Wafern.....	140
Abbildung 102:	XRR-Kurven des semifluorierten Copolymers P(MMA <sub>42</sub> /BPMA <sub>22</sub> /sfMA <sub>36</sub> ) (AB58) als nativer Polymerfilm ohne thermische Behandlung (grün), als getemperter Film (rot) sowie als zuvor UV-vernetzter und anschließend getemperter Polymerfilm (lila).....	141
Abbildung 103:	XRR-Kurven des semifluorierten Copolymers P(MMA <sub>49</sub> /PgMA <sub>15</sub> /sfMA <sub>36</sub> ) (AB65) als nativer Polymerfilm ohne thermische Behandlung (grün), als getemperter Film (rot) sowie als zeitgleich thermisch mit TAMB vernetzter und getemperter Polymerfilm (lila).....	141
Abbildung 104:	Graphische Darstellung der mittels ADSA-P gegen Wasser gemessenen Fortschritt- und Rückzugswinkel ( $\theta_a$ und $\theta_r$ ) ausgewählter synthetisierter Copolymere.....	142
Abbildung 105:	Schematische Darstellung der am IHM zur dielektrischen Charakterisierung verwendeten MIM-Struktur, bestehend aus beidseitig mit Aluminium beschichtetem hochdotiertem Siliciumsubstrat, dem dielektrischen Polymer (Spincoating) und den darauf gedruckten Topelektroden (Inkjet-Druck). ....	147
Abbildung 106:	Typischer Kurvenverlauf der Messung der Durchbruchspannung. Hier gezeigt: P(MMA <sub>91</sub> /BPMA <sub>9</sub> ) (AB07, Wafer 43, UV-vernetzt) mit PEDOT:PSS-Topelektroden. ....	147
Abbildung 107:	Bestimmung der exakten Flächen gedruckter Elektroden durch Auswertung lichtmikroskopischer Aufnahmen mittels der Software Scandium.....	150
Abbildung 108:	Frequenzabhängigkeit der relativen Permittivität $k$ und des dielektrischen Verlustfaktors $\tan\delta$ für das UV-vernetzte Copolymer P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> )	

	(AB94, Wafer 278) und für das thermisch vernetzte Copolymer P(MMA <sub>83</sub> /PgMA <sub>17</sub> ) (AB63, Wafer 218).....	150
Abbildung 109:	Schematischer Aufbau eines Kondensators ( <i>capacitor</i> ) des UV-vernetzten Copolymers P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> ) zwischen zwei Silberelektroden (oben links); alle Materialien wurden mit einem Microplotter gedruckt (Photo oben rechts); das Diagramm zeigt die <i>C-f</i> -Charakteristika des Dielektrikums in dieser Messanordnung (unten); Bilder und Messungen von Yang Ge (IHM, TUD).....	151
Abbildung 110:	Schematische Darstellung eines Dielektrikums, hergestellt mittels Spincoating aus drei aufeinanderfolgenden, jeweils vernetzten Polymerschichten, zwischen ITO- und Aluminiumelektroden. ....	155
Abbildung 111:	<i>C-f</i> , <i>C-U</i> - und <i>I-U</i> -Charakteristika für thermisch vernetztes P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> ) auf Glas/ITO mit Ag-Elektroden (6 mm <sup>2</sup> ); dielektrische Schicht hergestellt durch Dreifachbeschichtung mittels Spincoating im Reinraum/Glovebox (3 ma%, ButAc, 2000 U/min); jede Schicht thermisch vernetzt (130 °C, 1.+2. Schicht je 1 h, 3. Schicht 24 h); Gesamtschichtdicke ca. 300 nm (AB92, Wafer IAPP-1).....	155
Abbildung 112:	<i>C-f</i> , <i>C-U</i> - und <i>I-U</i> -Charakteristika für UV-vernetztes P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> ) auf Glas/ITO mit Ag-Elektroden (6 mm <sup>2</sup> ); dielektrische Schicht hergestellt durch Dreifachbeschichtung mittels Spincoating im Reinraum/Glovebox (3 ma%, ButAc, 2000 U/min); jede Schicht UV-vernetzt (365 nm, 10.45 mW/cm <sup>2</sup> , 45 min, TED = 28 J/cm <sup>2</sup> je Schicht); Gesamtschichtdicke ca. 300 nm (AB94, Wafer IAPP-2).....	156
Abbildung 113:	Schematische Darstellung des Double-Gate-Transistors zur OFET-Charakterisierung (gebaut und gemessen von Dr. M. Plötner, IHM). ....	157
Abbildung 114:	<i>I<sub>d</sub>-U<sub>d</sub></i> -Charakteristik (Drain-Strom-korrigiert) eines Top-Gate-Transistors (Double-Gate-Transistor, Top-Gate-kontrolliert, Bottom-Channel durch Spannung am Bottom-Gate (15 V) reduziert) mit Gold als S- und D-Elektrode, P3HT als Halbleiter, thermisch vernetztem P(MMA/PgMA) als Dielektrikum (Zweifachschicht, <i>d</i> ≈ 255 nm) und PEDOT:PSS als G-Elektrode; <i>W</i> = 10 μm, <i>L</i> = 2000 μm. ....	157
Abbildung 115:	Schematische Darstellung des Bottom-Gate-Transistors zur OFET-Charakterisierung (gebaut und gemessen in Kooperation mit A. Günther, IAPP); Top-Kontakte mittels <i>shadow mask</i> strukturiert.....	158
Abbildung 116:	<i>I<sub>D</sub>-U<sub>D</sub></i> - und <i>I<sub>D</sub>-U<sub>G</sub></i> -Kurven des Transistors mit thermisch vernetztem P(MMA/PgMA) als Dielektrikum (Dreifachschicht, ca. 300 nm), Pentacen als Halbleiter, auf Siliciumsubstrat (G) mit Goldkontakten (S und D). ....	159
Abbildung 117:	<i>I<sub>D</sub>-U<sub>D</sub></i> - und <i>I<sub>D</sub>-U<sub>G</sub></i> -Kurven des Transistors mit thermisch vernetztem P(MMA/PgMA) als Dielektrikum (Dreifachschicht, ca. 300 nm), C60 als Halbleiter, auf Siliciumsubstrat (G) mit Goldkontakten (S und D). ....	159
Abbildung 118:	Allgemeine Strukturformel der in dieser Arbeit synthetisierten Copolymere mit MMA, den Vernetzer-Comonomeren BPMA und PgMA (rot) sowie den selbstorganisierenden Seitenketten-Comonomeren CPPAMA und sfMA-H10F10 (grün).....	163



Abbildung 119:	TEM-Aufnahme eines Polymer-Nanokomposites aus PMMA und oberflächenmodifizierten BaTiO <sub>3</sub> -Nanopartikeln mit durchschnittlicher Primärpartikelgröße von unter 10 nm. ....	164
Abbildung 120:	Schematische Darstellung eines in Korporation mit dem IAPP hergestellten OFETs sowie die Output-Charakteristiken eines solchen OFETs mit thermisch vernetztem P(MMA/PgMA)-Dielektrikum und Pentacen (links) bzw. C60 (rechts) als Halbleiter. ....	166
Abbildung 121:	Aus den Ergebnissen dieser Arbeit resultierender Vorschlag eines Dreischicht-Dielektrikums zur individuellen Abscheidung unter idealen Bedingungen und zur Realisierung aller gewünschten Eigenschaften für optimale Dielektrika. ....	167
Abbildung A1:	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektren von 4-Benzoylphenylmethacrylat in CDCl <sub>3</sub> . ....	XXVIII
Abbildung A2:	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektren von 3-(Trimethylsilyl)propargylmethacrylat in CDCl <sub>3</sub> . ....	XXIX
Abbildung A3:	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektren von 1,3,5-Tris(azidomethyl)benzen in CDCl <sub>3</sub> . ....	XXX
Abbildung A4:	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektren von 2-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]ethylalkohol in CDCl <sub>3</sub> . ....	XXXI
Abbildung A5:	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektren von 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylalkohol in CDCl <sub>3</sub> . ....	XXXII
Abbildung A6:	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektren von 8-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]octylalkohol in CDCl <sub>3</sub> . ....	XXXIII
Abbildung A7:	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektren von 2-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]ethylmethacrylat in CDCl <sub>3</sub> . ....	XXXIV
Abbildung A8:	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektren von 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylmethacrylat in CDCl <sub>3</sub> . ....	XXXV
Abbildung A9:	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektren von 8-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]octylmethacrylat in CDCl <sub>3</sub> . ....	XXXVI
Abbildung A10:	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektren des semifluorierten Alkohols sfOH-H10F10 in CDCl <sub>3</sub> . ....	XXXVII
Abbildung A11:	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektren des semifluorierten Methacrylates sfMA-H10F10 in CDCl <sub>3</sub> . ....	XXXVIII
Abbildung A12:	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von PMMA in CDCl <sub>3</sub> . ....	XXXIX
Abbildung A13:	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von P(CPPEMA) in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . ....	XXXIX
Abbildung A14:	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von P(CPPHMA) in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . ....	XL
Abbildung A15:	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von P(CPPOMA) in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . ....	XL
Abbildung A16:	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> ) in CDCl <sub>3</sub> . ....	XLI
Abbildung A17:	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> ) in CDCl <sub>3</sub> . ....	XLII

Abbildung A18:	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $\text{P}(\text{MMA}_{27}/\text{BPMA}_{11}/\text{CPPHMA}_{62})$ in $\text{CDCl}_3$ . ....	XLIII
Abbildung A19:	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $\text{P}(\text{MMA}_{37}/\text{PgMA}_9/\text{CPPHMA}_{54})$ in $\text{CDCl}_3$ . ....	XLIV
Abbildung A20:	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $\text{P}(\text{MMA}_{42}/\text{BPMA}_{22}/\text{sfMA}_{36})$ in $\text{CDCl}_3$ . ....	XLV
Abbildung A21:	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $\text{P}(\text{MMA}_{41}/\text{BPMA}_{14}/\text{sfMA}_{45})$ in $\text{TFA-d}/\text{CDCl}_3$ (1:1 v/v). ....	XLVI
Abbildung A22:	ATR-FT-IR-Spektrum von PMMA (AB47) (Pulvermessung). ....	XLVII
Abbildung A23:	ATR-FT-IR-Spektrum von $\text{P}(\text{MMA}_{84}/\text{BPMA}_{16})$ (AB94) (Pulvermessung). ....	XLVIII
Abbildung A24:	RAMAN-Spektren von $\text{P}(\text{MMA}_{84}/\text{PgMA}_{16})$ (AB92, Pulver). ....	XLVIII
Abbildung A25:	RAMAN-Spektren von 1,3,5-Tris(azidomethyl)benzen rechts (TAMB, AB93, Flüssigkeit). ....	XLIX

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Relative Permittivität $k$ für PMMA in Abhängigkeit von der Frequenz $f$ (25 °C) [81] .....	17
Tabelle 2:	Relative Permittivitäten $k$ ausgewählter anorganischer und organischer Dielektrika .....	17
Tabelle 3:	Dielektrischer Verlustfaktor $\tan\delta$ für PMMA in Abhängigkeit von der Frequenz $f$ [81] .....	19
Tabelle 4:	Dielektrische Verlustfaktoren $\tan\delta$ ausgewählter anorganischer und organischer Dielektrika .....	20
Tabelle 5:	Durchbruchfeldstärke $E_{BD}$ ausgewählter Beispiele. ....	21
Tabelle 6:	Literaturauswahl dielektrischer Eigenschaften von PMMA (unvernetzt) und von vernetzten Polymeren. ....	34
Tabelle 7:	Literaturauswahl zu OFET-Charakteristika mit PMMA (unvernetzt) bzw. vernetzten Polymeren als Gate-Dielektrika .....	35
Tabelle 8:	Übersicht über verwendete Chemikalien (Name, Reinheit, Anbieter) .....	41
Tabelle 9:	Veresterung von Methacryloylchlorid mit 4-Hydroxybenzophenon zu 4-Benzoylphenylmethacrylat. ....	51
Tabelle 10:	Synthese von 1,3,5-Tris(azidomethyl)benzen (TAMB) aus 1,3,5-Tris(bromomethyl)benzen (TBMB) und Natriumazid. ....	53
Tabelle 11:	Ethersynthese von 2-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]ethylalkohol ausgehend von $\omega$ -Chlorethanol und 4'-Hydroxy-4-biphenylcarbonitril .....	54
Tabelle 12:	Ethersynthese von 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylalkohol ausgehend von $\omega$ -Chlorhexanol und 4'-Hydroxy-4-biphenylcarbonitril .....	54
Tabelle 13:	Ethersynthese von 8-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]octylalkohol ausgehend von $\omega$ -Chloroctanol und 4'-Hydroxy-4-biphenylcarbonitril .....	55
Tabelle 14:	Veresterung von 2-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]ethylalkohol mit Methacryloylchlorid zum 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]ethylmethacrylat .....	56
Tabelle 15:	Veresterung von 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylalkohol mit Methacryloylchlorid zum 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylmethacrylat .....	56
Tabelle 16:	Veresterung von 8-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]octylalkohol mit Methacryloylchlorid zum 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]octylmethacrylat .....	57
Tabelle 17:	Darstellung des semifluorierten Alkohols Henicosafuoricosanol (sfOH-H10F10). ....	58
Tabelle 18:	Reaktionsbedingungen der Darstellung des semifluorierten Methacrylats sfMA-H10F10. ....	59
Tabelle 19:	Darstellung des semifluorierten Methacrylats Henicosafuoricosylmethacrylat (sfMA-H10F10). ....	59
Tabelle 20:	Synthese von $\text{BaTiO}_3$ ausgehend von $\text{TiCl}_4$ und $\text{BaCl}_2$ nach GUANGNENG et al. [166] .....	62

Tabelle 21:	Synthese von $\text{BaTiO}_3$ ausgehend von Barium und Titan(IV)isopropoxid nach NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup> im ROTH Hochdruck-Laborautoklav.....	63
Tabelle 22:	Synthese von $\text{BaTiO}_3$ ausgehend von Barium und Titan(IV)isopropoxid nach NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup> im Säureaufschlussgefäß von Parr Instrument. ....	63
Tabelle 23:	Synthese von $\text{BaTiO}_3$ ausgehend von Barium und Titan(IV)isopropoxid nach HUANG et al. <sup>[168]</sup> im Säureaufschlussgefäß von Parr Instrument. ....	64
Tabelle 24:	Übersicht über die gewählten Reaktionsbedingungen, Ausbeuten, Copolymerzusammensetzungen nach $^1\text{H-NMR}$ ( $x_{\text{NMR}}$ ) und relativen Molmassen (SEC, gegen PMMA-Standards kalibriert) der durchgeführten Polymerisationen.....	74
Tabelle 25:	Vergleich der thermischen Vernetzung bei 130 °C und 100 °C: Verhältnisse der absoluten Flächen $A$ der Alkinbanden unvernetzter und vernetzter Proben; Verhältnisse der Banden der C-C-Doppelbindung im Triazol zur Alkinbandenfläche vor der Vernetzung. ....	94
Tabelle 26:	Brechungsindizes $n_D$ der Copolymere $\text{P}(\text{MMA}_{84}/\text{BPMA}_{16})$ und $\text{P}(\text{MMA}_{84}/\text{PgMA}_{16})$ sowie einer Auswahl an Lösungs-/Quellungsmitteln und deren Dampfdrücke $p$ und Siedepunkte $K_p$ .....	99
Tabelle 27:	Quellungsuntersuchungen der Polymere $\text{P}(\text{MMA}_{84}/\text{BPMA}_{16})$ (AB94) und $\text{P}(\text{MMA}_{84}/\text{PgMA}_{16})$ (AB92) mittels Ellipsometrie ( <i>in situ</i> ) in Butylacetat unter Betrachtung der Filmdicke $d_{\text{Film}}$ . ....	100
Tabelle 28:	Versuche zur Modifikation der Oberfläche von $\text{BaTiO}_3$ -Nanopartikeln. ....	111
Tabelle 29:	Vergleich der Partikelgrößen von $\text{BaTiO}_3$ -Nanopartikeln in Abhängigkeit der Synthesemethode und mit der Literatur. ....	116
Tabelle 30:	Ergebnisse der DSC-Untersuchungen unvernetzter (Co)Polymere. ....	118
Tabelle 31:	Vergleich der thermischen Übergänge der $\text{P}(\text{CPPAMA})$ -Homopolymere mit der Literatur hinsichtlich Abhängigkeit von der Molmasse sowie der Länge der Seitenkette.....	121
Tabelle 32:	Gegenüberstellung von Präparationsbedingungen dünner Polymerfilme (Spin-coating) und den Rauigkeitswerten $R_a$ (AFM, betrachtete Fläche $10.10 \mu\text{m}^2$ ) sowie den Schichtdicken und MSE-Werten (Ellipsometrie). ....	137
Tabelle 33:	Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Kontaktwinkelmessungen an ausgewählten Copolymeren.....	144
Tabelle 34:	Beiträge ausgewählter (funktioneller) Gruppen zur molaren dielektrischen Polarisierung.....	145
Tabelle 35:	Permittivitäten ausgewählter Beispiele, berechnet nach VAN KREVELEN.....	146
Tabelle 36:	Einfluss der zum Drucken von Topelektroden verwendeten Tintenformulierung auf die Durchbruchfeldstärke $E_{\text{BD}}$ .....	148
Tabelle 37:	Einfluss der Vernetzbarkeit der Methacrylat-Copolymere auf die dielektrischen Eigenschaften.....	149
Tabelle 38:	Einfluss langer Seitenketten mit zum Teil selbstorganisierendem Charakter auf die dielektrischen Eigenschaften.....	151

Tabelle 39:	Einfluss von BaTiO <sub>3</sub> -Nanopartikeln mit verschiedenen Partikeldurchmessern auf die dielektrischen Eigenschaften.....	153
Tabelle 40:	Zusammenfassung der elektrischen Parameter der Feldeffekttransistoren mit einer Dreifachschicht aus thermisch vernetztem P(MMA/PgMA) als Dielektrikum und Pentacen bzw. C60 als Halbleiter auf dotiertem Siliciumsubstrat (G) mit aufgedampften Goldelektroden (S und D).....	160
Tabelle A1:	Inkrementen für $E_{\text{coh}}$ und $V_m$ nach Fedors bei 298 K (in „ <i>Properties of Polymers</i> “ von VAN KREVELEN <sup>[76]</sup> ).....	XLIX
Tabelle A2:	Ergebnisse der berechneten Löslichkeitsparameter $\delta$ .....	L
Tabelle A3:	Ergebnisse der berechneten Wechselwirkungsparameter $\chi$ .....	LI
Tabelle A4:	Beiträge ausgewählter (funktioneller) Gruppen zur molaren dielektrischen Polarisation.....	LI
Tabelle A5:	Gegenüberstellung von Präparationsbedingungen dünner Polymerfilme mittels Spincoating (Polymer, Lösungsmittel (LM), Konzentration $c$ , thermische Behandlung und/oder Vernetzung) und den Rauigkeitswerten $R_a$ (AFM, betrachtete Fläche 10·10 $\mu\text{m}^2$ ) sowie den Schichtdicken und MSE-Werten (Ellipsometrie). .....	LIII
Tabelle A6:	(Di)Elektrische Charakterisierung der in dieser Arbeit hergestellten Methacrylat-Copolymere. Durchbruchfeldstärke $E_{\text{BD}}$ berechnet aus der gemessenen Durchbruchspannung $U_{\text{BD}}$ in MIM-Strukturen bei einem Stromfluss von 10 nA mit PEDOT:PSS bzw. Silberelektroden. Relative Permittivität $k$ berechnet aus der gemessenen Kapazität $C$ in MIM-Strukturen bei einer Frequenz von 1 MHz mit Silberelektroden.....	LIV

# **Einleitung, Motivation und Zielstellung**

# 1 Einleitung, Motivation und Zielstellung

Im sich rasant entwickelnden elektronischen Zeitalter der Computer- und Kommunikationstechnik wird es zunehmend erforderlich, dem stetig wachsenden Bedarf neuer Technologien gerecht zu werden. Damit verbunden sind Innovationen mit Hinblick auf Verarbeitungsprozesse und neue Materialien sowohl anorganischer als auch organischer Natur. Vor allem Polymere stellen hierfür eine interessante und vielversprechende Materialklasse dar. Polymere sind in vielen Bereichen seit langem auf dem Vormarsch, sei es etwa als Standardthermoplast (Massenkunststoff) wie Polyethylen, technischer Thermoplast wie Polyethylenterephthalat oder Hochtemperaturthermoplast (Hochleistungspolymer) wie Polyethersulfon.<sup>[1]</sup> Die Einsatzgebiete für Kunststoffe/Polymere sind ebenso universell wie deren enorme Vielfalt selbst. So werden sie unter anderem als Materialien für Verpackungen<sup>[2]</sup>, als moderne Smart Textiles in der Textilindustrie<sup>[3]</sup> oder vielseitig in der Medizin eingesetzt<sup>[4]</sup>.

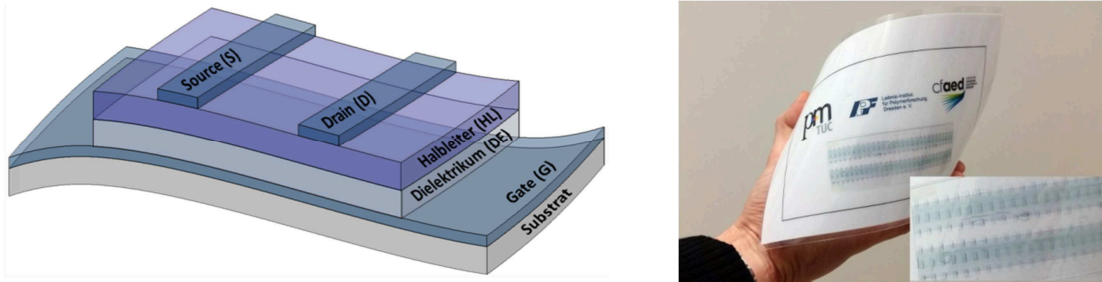
Seit einigen Jahrzehnten haben Polymere nun auch ihren Weg in einen noch recht jungen Bereich der Mikroelektronik gefunden - die organische Elektronik. Pioniere auf diesem Gebiet waren A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid und H. Shirakawa. Für ihre bahnbrechenden Forschungsarbeiten bezüglich elektrisch leitender Polymere in den 1970er Jahren<sup>[5,6]</sup>, wurden sie im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet<sup>[7]</sup>. Heute werden Polymere in der organischen Elektronik bereits als flexible Substrate, Isolatoren/Dielektrika, polymere Halbleiter oder organische Elektroden eingesetzt<sup>[8-14]</sup>. Potentielle Anwendungsbereiche sind beispielsweise organische Feldeffekttransistoren (OFETs)<sup>[15]</sup>, organische Photovoltaikanlagen (OPVs)<sup>[16]</sup>, organische lichtemittierende Dioden (OLEDs)<sup>[17]</sup>, OFET-basierte chemische und biologische Sensoren<sup>[18]</sup>, organische Halbleiter-Laser<sup>[19]</sup> oder Radiofrequenzidentifikationsetiketten (RFID tags)<sup>[20]</sup>.

Die klassische Mikroelektronik basiert auf anorganischen Materialien wie zum Beispiel Silicium als Halbleiter und Siliciumdioxid als Dielektrikum. Mit solchen Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistoren (MOSFETs) lassen sich hochintegrierte Schaltungen mit hervorragenden Eigenschaften bezüglich Leistung (Schaltgeschwindigkeit), Ladungsträgermobilität, Betriebsspannung und weiteren Transistorparametern sowie chemischer und thermischer Beständigkeit herstellen<sup>[10]</sup>.

Nachteile der anorganisch basierten Mikroelektronik sind jedoch die verhältnismäßig zeit- und energieaufwendigen und damit kostenintensiven Herstellungsverfahren. Außerdem sind sie in der Regel starr und unflexibel, damit spröde und brüchig und auf kleine Flächen beschränkt.

Die Vorteile organischer und vor allem polymerbasierter Elektronik sind die Flexibilität sämtlicher Komponenten vom Substrat bis zu den Elektroden sowie deren geringes Gewicht (Abbildung 1). Sie sind in organischen Lösungsmitteln löslich und folglich aus Lösung und bei geringen Temperaturen wie Raumtemperatur prozessierbar. Dies schafft zahlreiche Möglichkeiten zur Entwicklung extrem zeit-, energie- und kosteneffektiver Herstellungs- und Verarbeitungsprozesse wie dem Inkjet-Druck oder dem Rolle-zu-Rolle-Verfahren. Dadurch

sind auch großflächige Applikationen keine Limitierung mehr. Vorteile wie die Flexibilität und das Leichtgewicht der Materialien kombiniert mit Verfahren zur schnellen und günstigen Applikation auf großen Flächen schaffen Wege in neue Anwendungsgebiete wie flexible Displays für Mobiltelefone oder TV-Geräte, flexible und flächenstrahlende Beleuchtungsmöglichkeiten durch OLEDs, Electronic Papers, Smart Textiles, und vieles mehr, kombiniert mit OFETs als Schaltelemente. Nicht zuletzt besteht wegen der niedrigen Produktionskosten auch die Möglichkeit zur Massenproduktion und Herstellung von Einwegartikeln.



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung eines flexiblen OFETs (links); gedruckte OFETs auf flexiblem Substrat (Polyethylenterephthalat), hergestellt in Kooperation zwischen IPF und pmTUC im Rahmen des cfaed (TU Dresden), mit Poly(3,4-ethyldioxythiophen):Poly(styrensulfonsäure) (PEDOT:PSS) als Source-, Drain- und Gate-Elektrode, CYTOP (cyclic transparent optical polymer) als Dielektrikum und Poly[N,N'-bis(2-octyldodecyl)diketopyrrolopyrrol-dithienylthieno[3,2-b]thiophen] (P(DPP2ODT2-TT)) als Halbleiter (rechts), Photo: A. Berndt.

Derzeit lassen sich die Vor- und Nachteile wie folgt gegenüberstellen: *high end* aber *high cost* für anorganische Elektronik, *low cost* aber *low end* für organische Elektronik. Die Frage nach dem Einsatz teurer Siliciumchips oder preiswerter gedruckter Elektronik richtet sich nach Art der Anwendung und den damit gestellten Anforderungen an die Bauteile. Ziel ist es, die Materialien für die organische Elektronik dahingehend zu verbessern, dass Material und Bauteil bei gleichbleibend geringem Kosten- und Energieaufwand die für die jeweiligen Anwendungen erforderlichen Eigenschaften aufweisen (*low end* → *smart*).

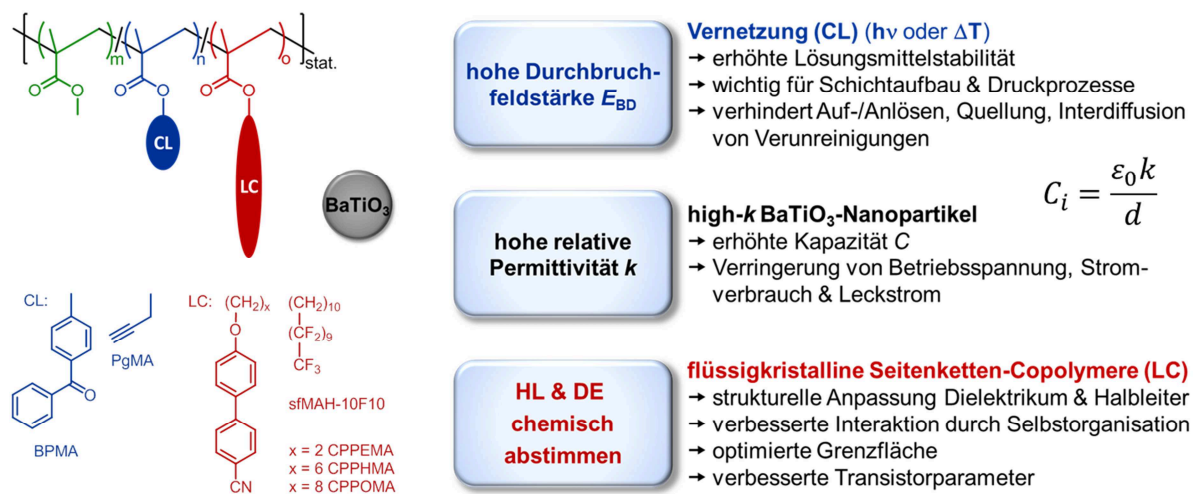
In organischen Feldeffekttransistoren spielen neben den organischen Halbleitern, denen in den letzten Jahren ein besonders hohes Forschungsinteresse zukam, die Dielektrika eine ebenso wichtige Rolle, wenn es um die Eigenschaftsoptimierung der Transistoren geht. In der vorliegenden Arbeit geht es vornehmlich um die Synthese und Charakterisierung von neuen Methacrylat-Copolymeren für den Einsatz als polymere Dielektrika in lösungsprozessierten organischen Feldeffekttransistoren. Dabei sollen vordergründig die folgenden vier Hauptaspekte adressiert werden:

- (1) hohe Durchbruchfeldstärke  $E_{BD}$  (gute Isolation)
- (2) geringe Filmdicke  $d$  der dielektrischen Schicht im Dünnschichttransistor (TFT)
- (3) hohe relative Permittivität  $k$
- (4) Untersuchung, ob Selbstorganisation an der Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Halbleiter (DE/HL) das Eigenschaftsprofil verbessert



Die Anforderungen, die ein innovatives Dielektrikum erfüllen muss, um die Eigenschaften organisch-elektronischer Bauteile entscheidend zu verbessern, werden im Theoretischen Teil unter 2.3 näher erläutert.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, neue maßgeschneiderte organische/polymere high- $k$  Gate-Dielektrika für gedruckte OFETs/TFTs zu entwickeln, welche durch geeignete Wahl der Comonomere sowie der Copolymerzusammensetzung die oben genannten Anforderungen erfüllen und die Eigenschaften der OFETs deutlich verbessern sollen. Das hierfür gewählte „Baukastenprinzip“, welches durch eine relativ unkomplizierte Polymersynthese eine beliebige Kombination verschiedener Comonomere in variabler Zusammensetzung erlaubt, ist der Ansatz zur Realisierung dieser Vorgaben (Abbildung 2).



**Abbildung 2: Konzept zur Entwicklung neuer dielektrischer Methacrylat-Copolymere, deren Comonomere die nötigen Funktionen und Eigenschaften zur Realisierung der hohen Anforderungen an Dielektrika für OFETs besitzen.**

Der Einsatz geeigneter Vernetzungsstrategien soll zur Erhöhung der Durchbruchfeldstärke führen. Dazu werden vernetzbare Comonomere in die Copolymerstruktur eingebracht. Damit erhöht sich die Lösungsmittelstabilität des Dielektrikums, wodurch Quellung, Anlösen und das Eindringen von Verunreinigungen beim Aufbringen weiterer Komponenten in die Schicht vermieden werden und sich die dielektrischen Eigenschaften verbessern.

Die Steigerung der Kapazität des Dielektrikums führt unter anderem zur Verringerung der notwendigen Betriebsspannung. Die Kapazität kann durch geringere Filmdicken der dielektrischen Schicht oder durch Steigerung der relativen Permittivität erhöht werden. Da Ersteres das Risiko hoher Leckströme erhöhen kann, soll die relative Permittivität durch das Einbringen von high- $k$  Materialien wie BaTiO<sub>3</sub> in die Polymermatrix gesteigert werden.

An der Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Halbleiter finden sowohl die Ladungsträgerakkumulation als auch deren Transport statt. Sie bestimmt demnach maßgeblich die Transistoreigenschaften. Zur Verbesserung der Interaktionen zwischen Dielektrikum und Halbleiter sollen selbstorganisierende Seitenketten in die Polymerstrukturen beider Komponenten eingebracht werden, um so die Grenzflächeneigenschaften zu optimieren.

Methacrylat-Copolymere eignen sich besonders gut, wenn es das Ziel ist, neue Funktionsmaterialien mit ganz bestimmten maßgeschneiderten Eigenschaftsprofilen zu entwickeln. Dafür kann eine Vielzahl unterschiedlichster Comonomere synthetisiert und variabel copolymerisiert werden, welche vor der Copolymerisation oder anschließend polymeranalog gezielt mit verschiedensten Funktionen ausgestattet werden können.

Aus diesem Grund werden in der vorliegenden Arbeit zunächst verschiedene Methacrylat-Monomere synthetisiert und anschließend über freie radikalische Lösungs- beziehungsweise RAFT-Polymerisation zu Methacrylat-Copolymeren in unterschiedlicher Zusammensetzung copolymerisiert. Zu den hergestellten Methacrylat-Comonomeren gehören unter anderem 4-Benzoylphenylmethacrylat (BPMA) und 3-(Trimethylsilyl)propargylmethacrylat (TMS-PgMA). Propargylmethacrylat (PgMA) selbst ist kommerziell erhältlich, ebenso wie Methylmethacrylat (MMA). Der Nachweis der Zielverbindungen, deren Reinheitsprüfung sowie die Berechnung molarer Copolymerzusammensetzungen erfolgt mittels NMR-Spektroskopie. Zur Bestimmung relativer Molmassen und Dispersitäten kommt die Größenausschlusschromatographie (SEC) zum Einsatz.

Neben Polymethylmethacrylat (PMMA), welches in dieser Arbeit als Referenz für sämtliche Untersuchungen dient, werden zunächst die Copolymere P(MMA/BPMA) und P(MMA/PgMA) hergestellt. Diese beiden Copolymere sind im Gegensatz zum häufig publizierten Dielektrikum PMMA auf verschiedene Arten vernetzbar. BPMA ist ein UV-Vernetzer, PgMA hingegen wird in Gegenwart von TAMB (1,3,5-Tris(azidomethyl)benzen) thermisch vernetzt. Verglichen mit PMMA und anderen unvernetzten Polymerdielektrika soll damit eine bessere Lösungsmittelstabilität, eine höhere Durchbruchfeldstärke  $E_{BD}$  sowie eine Verringerung der nötigen Filmdicke realisiert werden, wobei letzteres zur Erhöhung der Kapazität  $C$  der dielektrischen Schicht führt. Durch Infrarot- und RAMAN-Spektroskopie werden die Vernetzungsreaktionen in dünnen Filmen verfolgt. Dadurch können Optimierungen hinsichtlich der Wellenlänge, der notwendigen absoluten Strahlendosis bzw. der Temperatur für die jeweilige Vernetzungsmethode vorgenommen werden, um beispielsweise einer Polymerdegradation vorzubeugen.

Die Erhöhung der relativen Permittivität der dielektrischen Schicht zur weiteren Steigerung der Kapazität soll hauptsächlich durch die Herstellung und Verarbeitung von Polymer-Nanokompositen mit sogenannten high- $k$  Materialien realisiert werden. Dabei fällt die Wahl auf die Synthese und Charakterisierung von Bariumtitanat-Nanopartikeln, aufgrund der extrem hohen relativen Permittivität von  $\text{BaTiO}_3$  (bis zu 6900<sup>[21]</sup>). Der Substanznachweis sowie die Oberflächencharakterisierung erfolgt mittels Infrarot-Spektroskopie und Röntgenbeugung, sowie durch thermogravimetrische Analyse. Neben der Erhöhung der relativen Permittivität kann eine Steigerung der Kapazität auch durch eine Verringerung der Filmdicke realisiert werden.

Ein weiterer Aspekt ist der Einbau flüssigkristalliner Seitenkettenmonomere in die Copolymerstruktur. Hierfür werden zwei Systeme ausgewählt: zum einen  $x$ -[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]alkylmethacrylate (CPPAMA) mit den Spacerlängen  $x = 2$  (ethyl, CPPEMA), 6

(hexyl, CPPHMA) und 8 (octyl, CPPOMA) <sup>[22-27]</sup>, zum anderen das semifluorierte Comonomer Henicosafluoricosylmethacrylat sfMA-H10F10 mit einer H10F10-Seitenkette (kurz: sfMA) <sup>[28]</sup>. Diese Comonomere sowie deren Edukte werden im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert. Hierbei geht es um die Frage nach dem Einfluss der Selbstorganisation des Dielektrikums auf die Struktur-/Morphologiebildung von Halbleitern. Zusätzlich soll untersucht werden, ob die polaren Cyanogruppen in der Copolymerstruktur der CPPAMA enthaltenden Copolymere zur Steigerung der relativen Permittivität beitragen. Weiterhin werden in parallelen Arbeiten auch Halbleiter mit semifluorierten Seitenketten entwickelt. Durch Kombination solcher chemisch äquivalenter, selbstorganisierender Dielektrika und Halbleiter sollen die Wechselwirkungen an deren Grenzfläche optimiert werden, und folglich auch die Eigenschaften des Halbleiters sowie die des gesamten elektronischen Bauteils.

Mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und thermogravimetrischer Analyse (TGA) werden Übergangtemperaturen wie der Glasübergang  $T_g$ , die Schmelztemperatur  $T_m$  und die Isotropisierungstemperatur  $T_i$  sowohl von isotropen als auch von flüssigkristallinen Copolymeren bestimmt, sowie das thermische Abbauverhalten untersucht. Dies liefert unter anderem Informationen über Temperaturen, denen die Polymere z.B. beim Tempern von gedruckten Elektroden oder bei thermischer Vernetzung maximal ausgesetzt werden dürfen. Weiterhin können aus den DSC-Daten Rückschlüsse zum flüssigkristallinen Verhalten gezogen werden. Zur weiteren Festkörperstrukturuntersuchung (Charakterisierung von Phasenseparationen) werden Röntgenbeugungsmethoden (XRD) verwendet. Neben WAXS-Experimenten (Weitwinkelröntgenbeugung) an pulverförmigen Proben bei Raumtemperatur werden auch zweidimensionale, temperaturabhängige sowie Faseruntersuchungen durchgeführt. Mit Hilfe temperaturabhängiger Polarisationsmikroskopie werden thermotrope flüssigkristalline Phasen optisch sichtbar gemacht und deren thermisches Verhalten beobachtet. Dies liefert Daten, welche komplementär zu den DSC-Ergebnissen sind.

Zur Präparation dünner Polymerfilme wird das Spincoating-Verfahren eingesetzt und mit Ellipsometrie deren Schichtdicken sowie Brechungsindizes und MSE-Werte (mean square error) ermittelt. Letztere dienen auch als Maß für die Filmqualität bezüglich Homogenität und Rauigkeit. Strukturanalysen hinsichtlich Phasenseparation und Schichtstrukturbildung in dünnen Filmen werden mittels Röntgenreflektometrie (XRR) durchgeführt. Diese Methode lässt ebenso Aussagen über die Qualität dünner Schichten zu. Entscheidend hierbei ist, dass die Schichten durch thermische Behandlung zu einer Selbstorganisation zeigen, zum anderen aber nicht „entnetzen“ und als glatte, homogene Schichten bestehen bleiben. Die exakte Bestimmung von Rauigkeiten erfolgte durch Oberflächenanalyse mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM).

Ein weiterer Vorteil neben der Phasenseparation, den die semifluorierten Methacrylat-Copolymere mit sich bringen, ist das stark hydrophobe Verhalten. Die Charakterisierung von Polymeroberflächen bezüglich Hydrophobie erfolgt über Kontaktwinkelmessungen mittels ADSA-P (Axisymmetric Drop Shape Analysis Profile). Die Kenntnis über diese Materialeigenschaft ist dahingehend wichtig, da polare gegenüber unpolaren und hydrophoben Dielektrika nachweislich einen negativen Effekt auf Transistoreigenschaften haben können <sup>[29-32]</sup>.

Einen ganz wesentlichen Aspekt stellen neben den chemischen und strukturellen Eigenschaften der Polymere die resultierenden dielektrischen Eigenschaften wie Durchbruchfeldstärke und relative Permittivität dar. Diese werden in Kooperation mit dem Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik (IHM, TU Dresden) und dem Institut für Angewandte Photophysik (IAPP, TU Dresden) zunächst in Metall-Isolator-Metall-Setups (MIM) untersucht, bevor ausgewählte Dielektrika schließlich in Transistoren eingesetzt und deren Parameter bestimmt werden.

# **Theoretischer Teil**

## 2 Theoretischer Teil

### 2.1 Organische/Gedruckte Elektronik

Als Organische Elektronik bezeichnet man das Gebiet der Elektronik, bei dem klassische anorganische Bestandteile teilweise oder vollständig durch organische ersetzt werden. Ein Beispiel hierfür ist der Ersatz anorganischer Halbleiter durch organische Verbindungen wie konjugierte Polymere in Transistoren. Somit wird aus einem Feldeffekttransistor (FET) ein organischer Feldeffekttransistor (OFET). Basieren sämtliche Bestandteile auf organischen Molekülen, so handelt es sich um einen sogenannten vollorganischen FET.

Die Motivation für den Einsatz organischer Verbindungen in der Elektronik liegt in deren Vorteilen gegenüber anorganischen Materialien begründet. Hier sei zum Beispiel der höhere Energieverbrauch bei der Verarbeitung anorganischer Materialien durch hohe notwendige Temperaturen genannt. Ein anderer Aspekt ist die Verringerung des Ausstoßes von Treibhausgasen durch erneuerbare Energien wie der Solarenergie. Hier führt der Weg vom Kohlekraftwerk zur Solarzelle und weiter von der anorganischen siliciumbasierten hin zur organischen Photovoltaik (OPV). Vorteile sind Materialeinsparung, geringeres Gewicht, bessere mechanische Eigenschaften, sich daraus ergebende deutlich breiter gefächerte Einsatzmöglichkeiten und vieles mehr. Den Rekord bezüglich Zelleffizienz (Wirkungsgrad) für organische Photovoltaik hält derzeit (Pressemitteilung: 08.02.2016) die Heliateg GmbH in Dresden mit 13.2% <sup>[33]</sup>. In Abbildung 3 ist dieser HeliFilm® gezeigt.

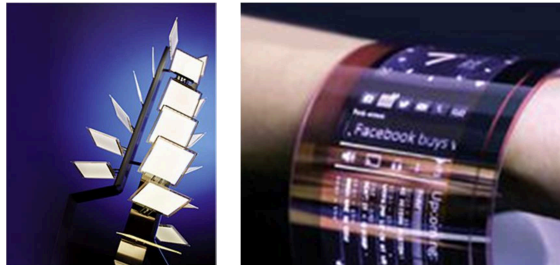


**Abbildung 3: HeliFilm® - von Heliateg GmbH entwickelte organische Photovoltaik mit dem derzeitigen Weltrekord von 13.2% für die Zelleffizienz <sup>[33]</sup>.**

Eine weitere Möglichkeit zur Energieeinsparung sind organische LEDs (OLEDs). LEDs sowie auch OLEDs sind deutlich effizienter als Glühlampen. OLEDs können zudem (groß)flächig fabriziert werden und strahlen über die gesamte organische Fläche mit angenehmer und natürlicher Licht- und Farbwiedergabe, was völlig neue Beleuchtungsmöglichkeiten eröffnet oder den Einsatz in Displays attraktiv macht (Beispiele siehe Abbildung 4).

Oft kombiniert mit dem Begriff der organischen Elektronik ist der Begriff der gedruckten Elektronik. Grund hierfür ist, dass organische/polymere Moleküle den Vorteil guter Löslichkeit haben. Das macht es möglich, diese Substanzen aus Lösung über verschiedene Verfahren wie dem Drucken zu verarbeiten und elektrische Bauteile somit aus Lösung zu fabrizieren. Solche Verfahren sind unter anderem der Inkjet-Druck oder das Rolle-zu-Rolle-Verfahren.

Dadurch und durch die guten mechanischen Eigenschaften von Polymeren hinsichtlich Flexibilität wird eine zeit-, energie- und kosteneffiziente, großflächige und kontinuierliche Herstellung verschiedenster Applikationen möglich, sowohl in der Mikroelektronik als auch zur großflächigen Energiegewinnung und Beleuchtung.



**Abbildung 4:** Beispiele für das Anwendungspotential von OLEDs z.B. in Beleuchtungseinheiten <sup>[34]</sup> oder flexiblen Displays <sup>[35]</sup> ([www.novaled.com](http://www.novaled.com)).

Der Vorteil der enormen Vielfalt an organischen Materialien und der damit einstellbaren Eigenschaften je nach Funktionen und Zielvorgaben, kann gleichermaßen eine zu überwindende Schwierigkeit beim Drucken der Materialien sein. Das sukzessive Abscheiden verschiedener organischer Schichten ist ein nicht trivialer Aspekt der gedruckten Elektronik. Eine unterschiedliche Chemie hinsichtlich funktioneller Gruppen kann zu unterschiedlicher Hydrophilie bzw. Hydrophobie, zu ungleichem Benetzungsverhalten und zu Problemen bei der Adhäsion der Schichten und der Ausbildung optimaler Grenzflächen führen. Ein anderes Problem ist das Anlösen einer bestehenden durch die nächste aufzubringende Schicht. Diese Umstände gilt es zu überwinden, sei es durch orthogonale Lösungsmittel oder geeignete Vernetzungsmethoden, die ein Anlösen bestehender Schichten verhindern.

## 2.2 Organische Feldeffekttransistoren (OFETs)

Transistoren sind die elementaren Bauteile elektrischer Schaltungen, vor allem in integrierten Schaltkreisen in der Mikroelektronik. Zwei wichtige Grundformen sind der Bipolar- und der Feldeffekttransistor. Eine typische Form des Feldeffekttransistors sind die auf anorganischem Material basierenden Metall-Oxid-Halbleiter-FETs (MOSFETs). Diese bestehen aus den Elektroden Gate (G), Source (S) und Drain (D) sowie einem isolierenden/dielektrischen Oxid und einem Halbleiter wie beispielsweise Siliciumdioxid und Silicium. <sup>[36]</sup> Werden nun anorganische Materialien durch organische ersetzt, so wird aus einem MOSFET ein OFET. Hierbei kann zusätzlich zwischen OFETs und sogenannten vollorganischen OFETs unterschieden werden. Bei OFETs besteht mindestens eine Komponente wie z.B. der Halbleiter aus organischem Material. Das Substrat bilden häufig Siliciumwafer oder Glas, die Elektroden S und D sind oft aus Gold oder Aluminium. Vollorganische OFETs hingegen sind nahezu komplett aus organischen Komponenten aufgebaut und dementsprechend für die vollständig gedruckte und flexible Elektronik von entscheidender Bedeutung.

## 2.2.1 Aufbau und Funktionsprinzip eines Feldeffekttransistors

Ein Feldeffekttransistor besteht grundlegend aus der Gate- (G, Tor, Steuerelektrode), der Source- (S, Quelle) und der Drain-Elektrode (D, Abfluss), einem Halbleiter und einem Dielektrikum (Isolator). Ein möglicher Aufbau ist in Abbildung 5 gezeigt.

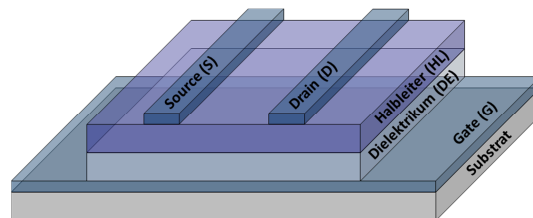


Abbildung 5: Aufbau eines Feldeffekttransistors; hier: Bottom-Gate Top-Contact.

Das Dielektrikum (DE) trennt den Halbleiter (HL) sowie die Source- und Drain-Elektroden von der Gate-Elektrode. Wird zwischen Source und Gate eine Spannung (elektrisches Feld) angelegt, kommt es im Dielektrikum zur Polarisation und infolgedessen zur Ladungsträgerakkumulation an der DE-HL-Grenzfläche (Feldeffekt). Je nach Typ des Halbleiters handelt es sich bei den Ladungsträgern um Elektronen (n-Typ, positive Gate-Spannung) oder um (Elektronen-)Löcher (p-Typ, negative Gate-Spannung). Wird nun eine Spannung zwischen Source und Drain angelegt, kommt es zur Bewegung der Ladungsträger entlang des Kanals von Source zu Drain. In diesem Zustand ist der Transistor „on“ und es fließt Strom. <sup>[10,36]</sup>

Es gibt vier Grundformen von Feldeffekttransistoren, die in Abbildung 6 dargestellt sind <sup>[10,37]</sup>. Hierbei wird zum einen zwischen Bottom-Gate (a, b) und Top-Gate (c, d) und zum anderen zwischen Bottom-Contact (b, c) und Top-Contact (a, d) unterschieden.

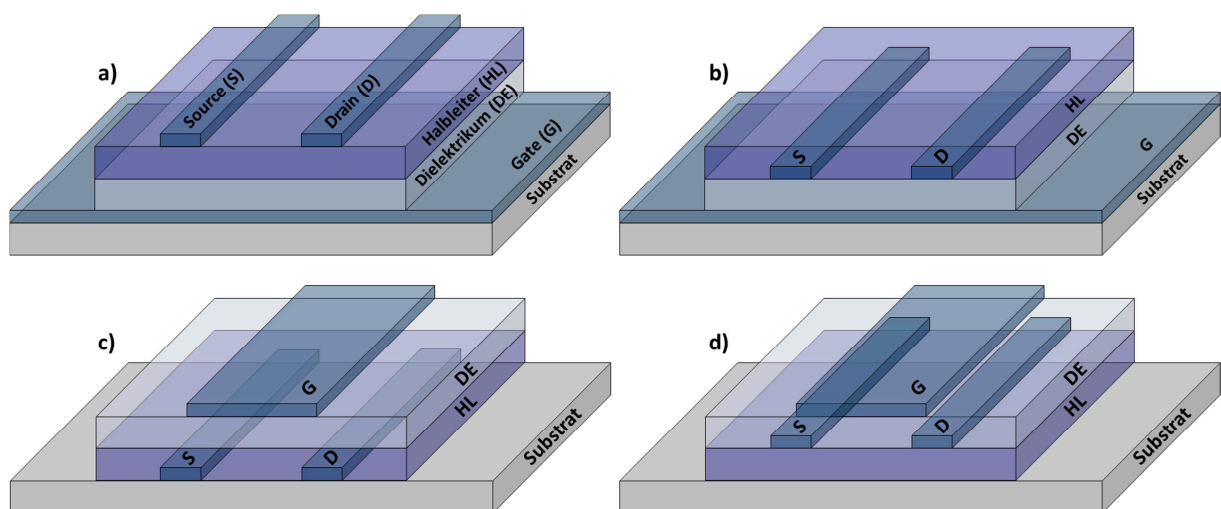


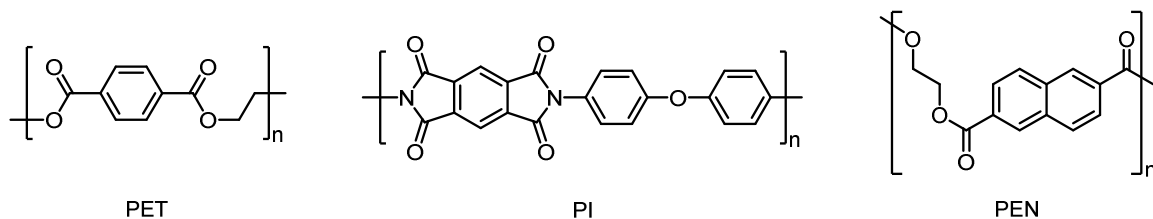
Abbildung 6: Schematische Darstellung der vier Grundformen von FETs: a) Bottom-Gate Top-Contact (staggered), b) Bottom-Gate Bottom-Contact (coplanar), c) Top-Gate Bottom-Contact (staggered), d) Top-Gate Top-Contact (coplanar).



## 2.2.2 Allgemein verwendete Materialien für OFETs

Ein typischer FET besteht grundlegend aus vier verschiedenen Komponenten. Diese sind das Substrat, das Dielektrikum, der Halbleiter sowie die Elektroden. Grundlegend ist es möglich, alle Komponenten aus organischen oder polymeren Materialien zu erzeugen. In diesem Fall handelt es sich dann um einen sogenannten „vollorganischen“ FET. Bei einem „organischen“ FET ist dies nicht zwangsläufig der Fall. Einzelne Komponenten wie beispielsweise das Substrat oder die Elektroden können hier auch aus anorganischen Materialien bestehen. Meist wird in der Literatur der Begriff „vollorganisch“ („full organic“, „all polymer“) auch dann verwendet, wenn es sich beim Substrat und den Elektroden nicht um organische Materialien handelt <sup>[38]</sup>. GARNIER et al. <sup>[39]</sup> haben als erste einen nahezu vollorganischen OFET publiziert, bei welchem lediglich die Elektroden aus Metallkontakten bestanden.

Typische Substrate sind zum Beispiel Silicium <sup>[40,41]</sup> (in hochdotierter Form auch als Gateelektrode verwendet), Glas <sup>[42,43]</sup> oder Polymerfolien aus Polyethylenterephthalat (PET) <sup>[44-46]</sup>, Polyimid (PI) <sup>[47]</sup> oder Polyethylennaphthalat (PEN) <sup>[48-50]</sup> (Abbildung 7).



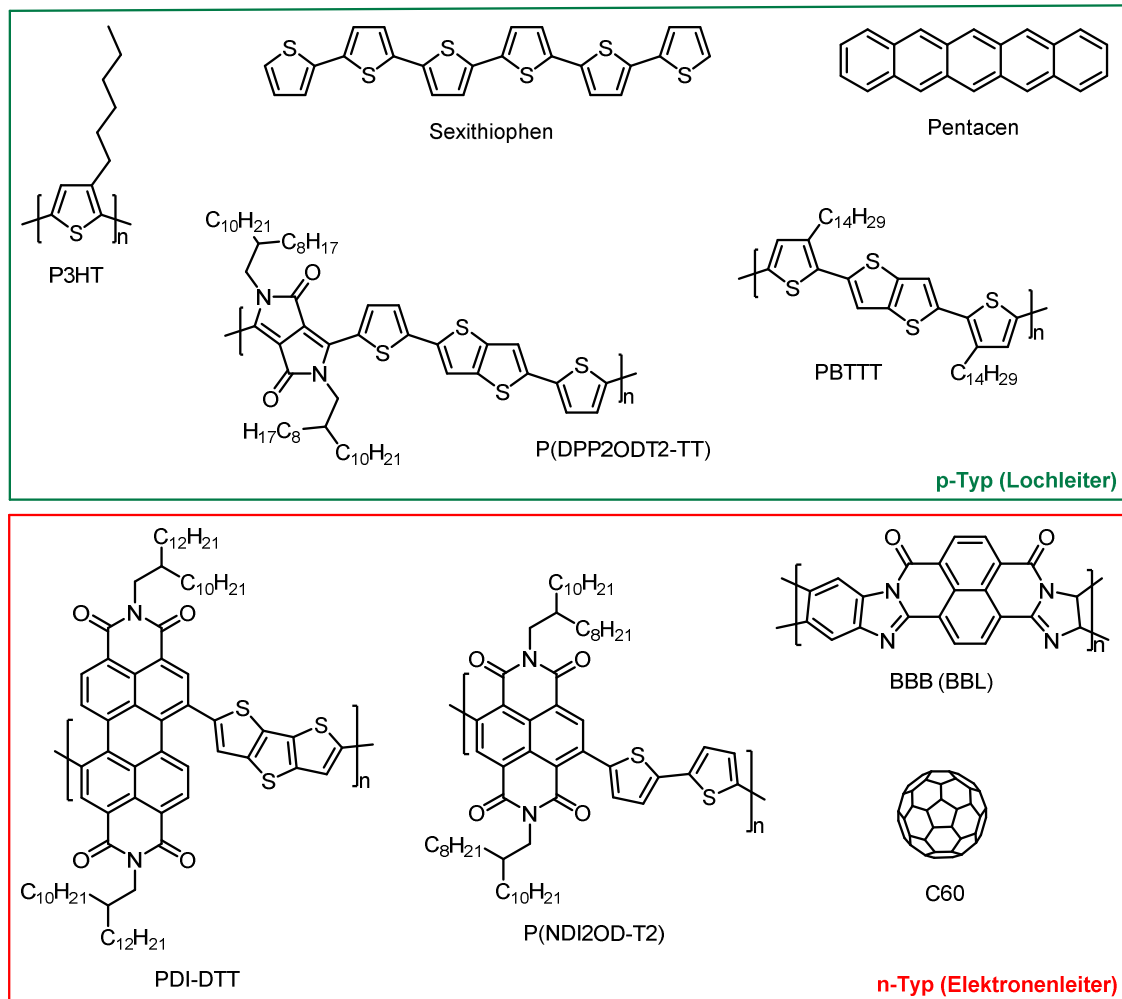
**Abbildung 7: Strukturformeln von Polyethylenterephthalat (PET), einem aromatischen Polyimid (PI) und Polyethylennaphthalat (PEN) für den Einsatz als flexible Substrate in der organischen Elektronik.**

Häufig eingesetzte klassische Dielektrika werden im Kapitel 2.3 diskutiert. Tabelle 6 und Tabelle 7 im Kapitel 2.4 geben einen Einblick in die Literatur bezüglich PMMA als Gate-Dielektrikum sowie vernetzbaren Polymermaterialien.

Eine Auswahl klassischer sowie moderner Halbleiter ist in Abbildung 8 gezeigt, wobei eine Unterteilung in n- und p-leitend vorgenommen wurde. Die Strukturen geben einen Einblick in die Vielfalt und die Komplexität existierender moderner Halbleiter, deren Weiterentwicklung stetig fortschreitet. Zur Charakterisierung und Vergleichbarkeit von Dielektrika ist es sinnvoll, Halbleitermaterialien zu verwenden, deren Eigenschaften gut bekannt sind, wie Poly(3-hexylthiophen) (P3HT), Pentacen oder C60, um deren Einfluss auf die OFET-Eigenschaften einordnen zu können.

Als Elektrodenmaterialien finden häufig Gold <sup>[42,51]</sup> oder Aluminium <sup>[41,51]</sup> Anwendung. Diese werden oft direkt als Metall mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) appliziert. Eine Alternative zur PVD bildet die Präparation aus Lösung durch Einsatz metallorganischer Precursoren wie dem Silberneodecanoat (Ag-Neo) oder auch Dispersionen von Silbernanopartikeln, wie sie auch in der vorliegenden Arbeit zu Einsatz kamen <sup>[52]</sup>. Durch thermische

Nachbehandlung bilden sich aus den z.B. durch Inkjet-Druck abgeschiedenen Materialien die metallischen Silberkontakte. Auch Indiumzinnoxid (ITO,  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SnO}_2)_x$ )<sup>[42,43]</sup> wird aufgrund seiner Eigenschaften wie der Transparenz gern verwendet. Um der Definition eines zu 100% vollorganischen FETs gerecht zu werden, können als organische Elektroden Polymere wie Poly(3,4-ethyldioxythiophen):Poly(styrensulfonsäure) (PEDOT:PSS)<sup>[53,54]</sup> oder Polyanilin (PANI)<sup>[55]</sup> eingesetzt werden (Abbildung 9).



**Abbildung 8: Strukturformeln der organischen Halbleiter P3HT<sup>[48,51]</sup>, Sexithiophen<sup>[39]</sup>, Pentacen<sup>[42,43]</sup>, P(DPP2ODT2-TT)<sup>[56]</sup>, PBTTT<sup>[57,58]</sup>, PDI-DTT<sup>[59]</sup>, P(NDI2OD-T2)<sup>[44,60]</sup>, BBB (auch BBL)<sup>[61,62]</sup> und des anorganischen Halbleiters C60 (Fulleren)<sup>[63]</sup>.**

P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
P(DPP2ODT2-TT)	Poly[ <i>N,N'</i> -bis(2-octyldodecyl)diketopyrrolopyrrol-dithienylthieno[3,2-b]thiophen]
PBTTT	Poly(2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno-[3,2-b]thiophen)
PDI-DTT	Poly[ <i>N,N'</i> -bis(2-decyltetradecyl)-3,4,9,10-perylendiimid-dithienothiophen]
BBB	Poly(benzobisimidazobenzophenanthrolin)
P(NDI2OD-T2)	Poly{[ <i>N,N'</i> -bis(2-octyldodecyl)-naphthalen-1,4,5,8-bis(dicarboximid)-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophen)}

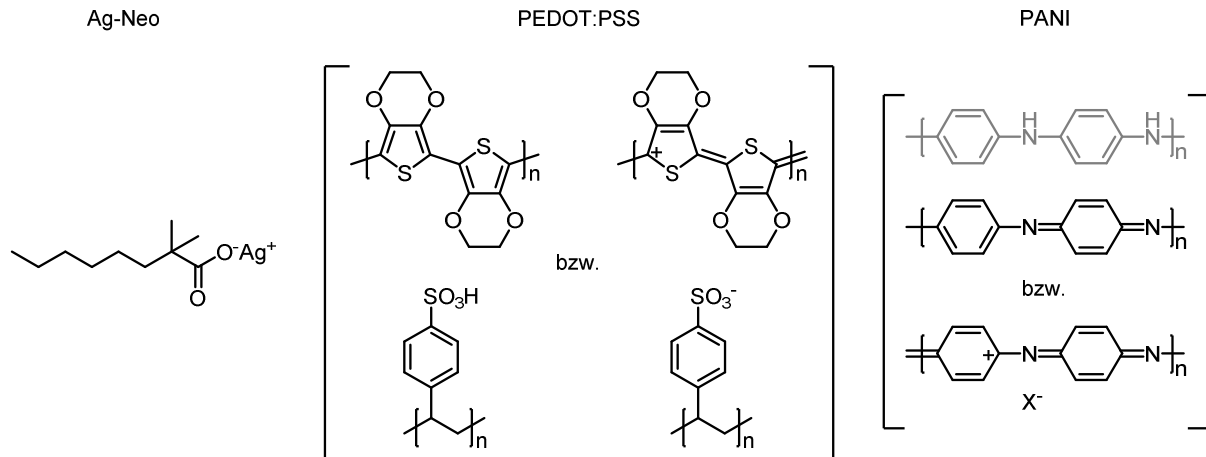


Abbildung 9: Strukturformeln des niedermolekularen metallorganischen Precursors Silberneodecanoat (Ag-Neo) sowie der als Elektrodenmaterial eingesetzten Polymere Poly(3,4-ethylenedioxythiophen):Poly(styrenesulfonsäure) (PEDOT:PSS) und Polyanilin (PANI).

## 2.3 Polymere Dielektrika

Ein Dielektrikum ist im Allgemeinen ein festes, flüssiges oder gasförmiges Material, dass sich durch nichtleitende, isolierende Eigenschaften (hohen elektrischen Widerstand) auszeichnet und in welchem es durch Einwirken eines elektrischen Feldes zur Polarisation kommt<sup>[64,65]</sup>. Neben anorganischen Dielektrika wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[66,67]</sup>,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ <sup>[68,69]</sup> oder  $\text{TiO}_2$ <sup>[66,70]</sup> sind es im Wesentlichen dielektrische Polymere, die in der gedruckten und flexiblen Elektronik eine Rolle spielen. Typische Polymerdielektrika, die oft in OFETs eingesetzt werden, sind beispielsweise Polymethylmethacrylat (PMMA)<sup>[71,72]</sup>, Polyvinylphenol (PVP)<sup>[73,74]</sup> oder CYTOP (cyclic transparent optical polymer)<sup>[44]</sup> (siehe Abbildung 10).

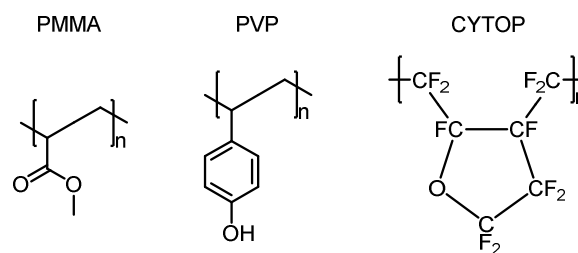


Abbildung 10: Chemische Strukturen von PMMA, PVP und CYTOP.

### 2.3.1 Kapazität und Durchbruchfeldstärke

#### 2.3.1.1 Kapazität und Permittivität

Die Kapazität  $C$  eines Materials wird durch die geometrischen Abmessungen (Fläche  $A$ , Dicke  $d$ , vergleiche Plattenkondensator) sowie durch die relative Permittivität  $k$  (auch  $\epsilon_r$ ) des verwendeten Materials bestimmt<sup>[64,75]</sup>. Die relative Permittivität wird auch als Dielektrizitäts-

zahl, Dielektrizitätskonstante, Elektrizierungszahl oder Permittivitätszahl bezeichnet und mit den Symbolen  $k$ ,  $\kappa$ , oder  $\varepsilon_r$  abgekürzt. Die Bezeichnung „Konstante“ ist wenig zutreffend, da es sich nicht um einen konstanten, sondern um einen material-, temperatur- und frequenz-abhängigen Wert handelt <sup>[65]</sup>.

Die geringste Kapazität (bei konstanter Geometrie bezüglich  $A$  und  $d$ ) erhält man unter Verwendung von Vakuum als Dielektrikum ( $C_0$ ). Dessen Permittivität wird als elektrische Feldkonstante  $\varepsilon_0$  bezeichnet und beträgt  $8.85419 \cdot 10^{-12}$  As/Vm. Die Kapazität  $C_0$  ergibt sich aus Gleichung 1.

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 \cdot A}{d} \quad \text{Gleichung 1}$$

Kommt anstelle des Vakuums ein spezifisches Material mit einer Permittivität  $\varepsilon$  als dielektrische Schicht zum Einsatz, so ergibt sich die Kapazität  $C$  aus Gleichung 2.

$$C = \frac{\varepsilon \cdot A}{d} \quad (\text{mit } \varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r) \quad \text{Gleichung 2}$$

Die relative Permittivität  $k$  ( $\varepsilon_r$ ) eines Materials bildet sich aus dem Verhältnis der Permittivität  $\varepsilon$  und der elektrischen Feldkonstante  $\varepsilon_0$  (Gleichung 3), woraus sich schließlich Gleichung 4 für die Kapazität eines Plattenkondensators mit einem beliebigen Material als Dielektrikum ableitet.

$$k = \varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{\frac{\varepsilon \cdot A}{d}}{\frac{\varepsilon_0 \cdot A}{d}} = \frac{C}{C_0} \quad \text{Gleichung 3}$$

$$C = \frac{\varepsilon_0 \cdot k \cdot A}{d} \quad \text{Gleichung 4}$$

Für Vakuum ist die relative Permittivität  $k = 1$ , für alle anderen Stoffe ist  $k > 1$ .

Es besteht die Möglichkeit, die relative Permittivität für Polymere theoretisch zu berechnen. Die Methode basiert auf einem Inkrement-System nach VAN KREVELEN <sup>[76]</sup>. Dazu werden die Beiträge zur molaren dielektrischen Polarisierung ( $P$ ) der in den Monomeren enthaltenen funktionellen Gruppen, die Molmassen der enthaltenen Comonomere sowie die Copolymerzusammensetzung zur Berechnung mittels Gleichung 5 herangezogen.

$$P_v = \varepsilon^{1/2} \cdot M \quad \text{Gleichung 5}$$

Die Ergebnisse der theoretischen Berechnung der relativen Permittivität für die in dieser Arbeit synthetisierten Copolymere werden in Kapitel 4.6.1 näher diskutiert.

## Permittivität als komplexe Zahl

Bei der relativen Permittivität handelt es sich um eine komplexe Größe<sup>[64,65,76,77]</sup>. Nach Debye setzt sich die komplexe Permittivität  $\varepsilon^*$  (für Prozesse mit nur einer Relaxationszeit) wie folgt aus einem Realteil  $\varepsilon'$  und einem Imaginärteil  $\varepsilon''$  zusammen:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon' - (-1)^{1/2} \varepsilon'' \quad \text{Gleichung 6}$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{Gleichung 7}$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \quad \text{Gleichung 8}$$

wobei  $\varepsilon_s$  die Permittivität bei niedrigen Kreisfrequenzen  $\omega$  ist (relaxierter Zustand, statisch),  $\varepsilon_\infty$  die Permittivität bei hohen Kreisfrequenzen  $\omega$  (nicht relaxierter Zustand) und  $\tau$  die Relaxationszeit ist.

Die relative Permittivität nicht ionischer Materialien setzt sich additiv aus den Beiträgen verschiedener Polarisationsarten zusammen (Gleichung 9). Zu diesen zählen die Elektronenpolarisation  $\varepsilon_{r,El.}$  (Verschiebung der Elektronenhülle relativ zum Atomkern), die Atompolarisation  $\varepsilon_{r,At.}$  (Atomverschiebung, Gitterverzerrung) und die Orientierungspolarisation  $\varepsilon_{r,Or.}$  (Orientierung permanenter Dipole polarer Moleküle im elektrischen Feld)<sup>[78]</sup>. Diese Polarisationsmechanismen sind, wie in Abbildung 11 dargestellt, frequenzabhängig<sup>[65]</sup>.

$$\varepsilon_r = \varepsilon_{r,El.} + \varepsilon_{r,At.} + \varepsilon_{r,Or.} \quad \text{Gleichung 9}$$

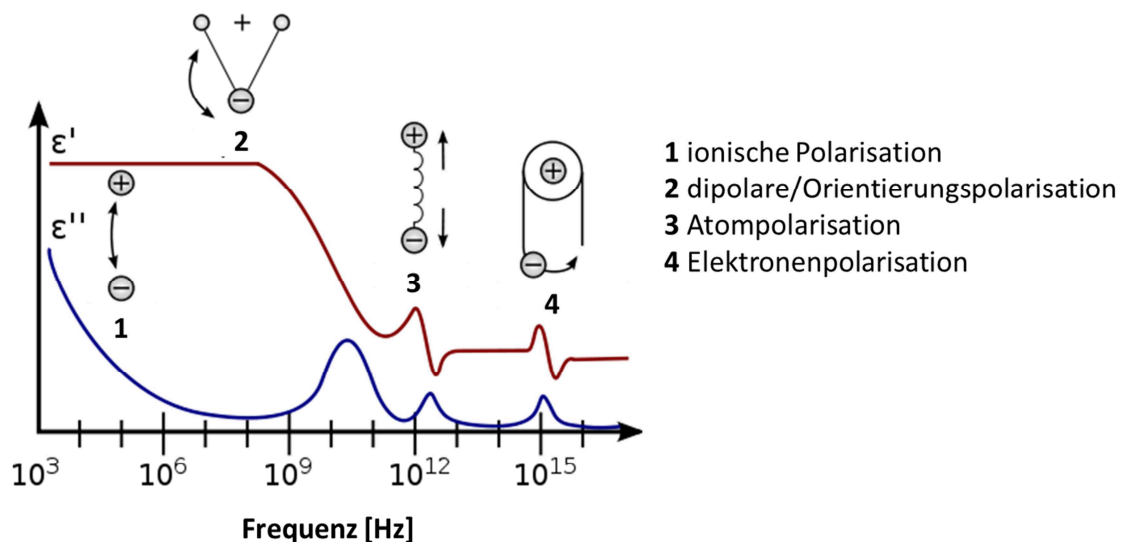


Abbildung 11: Frequenzabhängigkeit der relativen Permittivität (modifizierte Darstellung der Abbildung aus<sup>[65]</sup>).

Die Relaxationszeiten liegen bei  $10^{-14}$ - $10^{-15}$  s für die Elektronenpolarisation, bei  $10^{-12}$ - $10^{-13}$  s für die Atompolarisation und bei  $10^{-9}$ - $10^{-11}$  s für die Orientierungspolarisation<sup>[79]</sup>. Je länger die Relaxationszeit ist, desto geringer ist die Frequenz, ab welcher der Beitrag der jeweiligen Polarisationsart zur relativen Permittivität nicht mehr zum Tragen kommt. Möglichkeiten zur Charakterisierung von  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  sowie von Polarisations- und Relaxationsprozessen bietet beispielsweise die dielektrische Relaxations- oder Breitbandspektroskopie<sup>[80]</sup>.

### Relative Permittivitäten ausgewählter Beispiele

Typische anorganische Dielektrika sind unter anderem  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{BaTiO}_3$ . Deren relative Permittivitäten sind exemplarisch in Tabelle 2 aufgeführt. Typische Polymere, die als Dielektrika eingesetzt werden, sind Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyvinylphenol (PVP), Polyvinylalkohol (PVA) oder Cyanopulluane (CYEPL). Die zugehörigen  $k$ -Werte sind ebenfalls in Tabelle 1 und Tabelle 2 gegenübergestellt. Es ist jedoch zu beachten, dass die  $k$ -Werte unter anderem frequenzabhängig sind (je höher die Frequenz  $f$ , desto niedriger die relative Permittivität  $k$ ). Diese Frequenzabhängigkeit ist am Beispiel von PMMA in Tabelle 1 gezeigt.

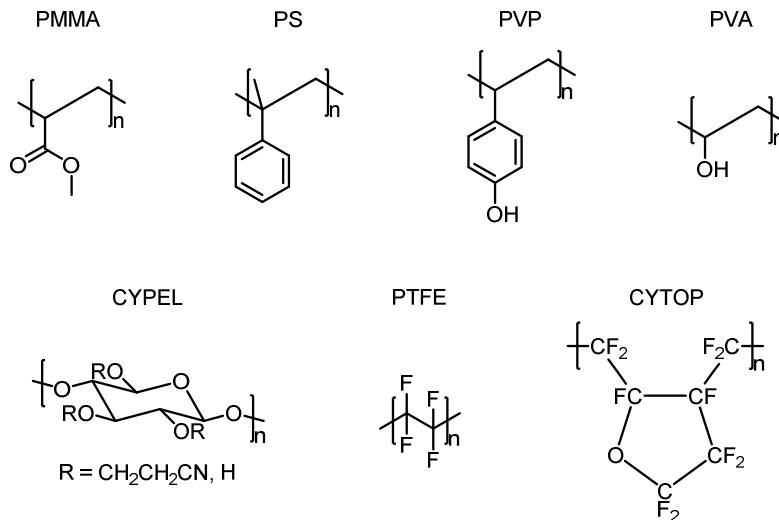
Generell ist neben der Materialabhängigkeit die Abhängigkeit der relativen Permittivität  $k$  von der Messfrequenz  $f$ , der Temperatur  $T$  sowie auch von der jeweiligen Synthese- und Filmbildungsmethode (z.B. im Fall von  $\text{BaTiO}_3$ ) zu beachten. Auch die Tatsache, ob die Untersuchungen im Bulk oder in dünnen Filmen verschiedener Filmdicken durchgeführt werden, kann den Wert der relativen Permittivität beeinflussen.

**Tabelle 1: Relative Permittivität  $k$  für PMMA in Abhängigkeit von der Frequenz  $f$  (25 °C)<sup>[81]</sup>.**

$f$	50 Hz	1 kHz	1 MHz	30 GHz	138 GHz
$k = f(f)$ <sup>[Ref.]</sup>	3.6 <sup>[82]</sup>	3.0 <sup>[82]</sup>	2.6 <sup>[82,83]</sup>	2.57 <sup>[84,85]</sup>	2.59 <sup>[85]</sup>

**Tabelle 2: Relative Permittivitäten  $k$  ausgewählter anorganischer und organischer Dielektrika.**

Anorganische Dielektrika			Polymere Dielektrika		
Stoff	$k = f(f)$	Referenz	Stoff	$k = f(f)$	Referenz
$\text{SiO}_2$	3.9 <sub>10kHz</sub>	[86]	PMMA	3.2 <sub>1kHz</sub> , 3.5 <sub>10kHz</sub> , 3.6	[72], [86], [44]
$\text{Al}_2\text{O}_3$	9, 9-10	[67], [88]	PS	2.5, 2.6 <sub>10kHz</sub> , 2.4-3.1 <sub>1MHz</sub>	[44], [86], [87]
$\text{HfO}_2$	11-22 <sub>1kHz</sub> , 25	[91], [92]	PVP	4.2 <sub>100Hz-1MHz</sub> , 5 <sub>100kHz</sub>	[89], [90]
$\text{TiO}_2$	27, 80	[93], [92]	PVA	7.8 <sub>10kHz</sub> , 10 <sub>100kHz</sub>	[86], [90]
$\text{BaTiO}_3$	500-6900	[21]	CYEPL	12 <sub>100kHz</sub> , 18.5 <sub>10kHz</sub>	[90], [86]
			PTFE	2.1 <sub>60Hz-2GHz</sub> , 2.0-2.1 <sub>1MHz</sub>	[94], [95]
			CYTOP	2.0-2.1 <sub>100Hz-1MHz</sub>	[96]



**Abbildung 12: Chemische Strukturen gebräuchlicher polymerer Dielektrika.**

Geht es um high- $k$  Materialien, so wird anhand der relativen Permittivitäten der Polymere ersichtlich, dass beispielsweise Polyvinylalkohol eine deutlich höhere Permittivität aufweist als PMMA. PMMA hat hingegen den Vorteil, dass in dessen chemischer Struktur keine OH-Gruppen enthalten sind. Diese haben negative Auswirkungen auf den Transistor, da sie als Ladungsträgerfallen wirken können<sup>[48,97]</sup>. Die im Gegenzug vergleichsweise kleine relative Permittivität von Polymeren wie PMMA könnte jedoch durch Copolymerisation mit high- $k$  Comonomeren oder aber durch die Herstellung von Polymer-Nanokompositen erhöht werden, wie es in der vorliegenden Arbeit adressiert wird. Auf diese Weise erhält man high- $k$  Dielektrika, welche keine ladungsträgerfangenden Gruppen enthalten. Die Wahl von BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikeln als Füllstoff für die Polymermatrix zur Generierung von Nanokompositen liegt hierbei aufgrund der signifikant höheren relativen Permittivität von BaTiO<sub>3</sub> gegenüber anderen Metalloxiden nahe. Dabei ist insbesondere auch die Homogenität dünner Filme der Polymer-Nanokomposite von Bedeutung. Dieser Aspekt wird daher im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls betrachtet.

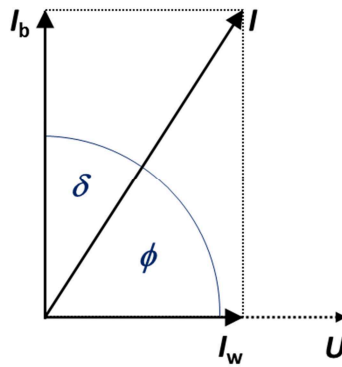
### Dielektrischer Verlustfaktor $\tan\delta$

Beim Anlegen einer Wechselspannung (elektrisches Wechselfeld) ändert sich die Polarisationsrichtung dielektrischer Moleküle im Frequenztakt. Sie beginnen mit der Frequenz zu schwingen. Bei diesem Vorgang wird ein Teil der Bewegungsenergie in Wärmeenergie umgewandelt (Verlustwärme). Diese „Verluste“ werden als dielektrischer Verlust bezeichnet.<sup>[98]</sup>

Im idealen (verlustfreien) Dielektrikum beträgt die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung  $\phi = 90^\circ$ . Im realen (nicht verlustfreien) Fall weicht die Phasenverschiebung um einen Winkel  $\delta$  von diesen  $90^\circ$  ab. Der Tangens dieses Verlustwinkels  $\tan\delta$ , wird als dielektrischer Verlustfaktor bezeichnet.<sup>[77]</sup> Anders ausgedrückt: Befindet sich ein Dielektri-

kum im elektrischen Feld mit der Wechselspannung  $U$ , so fließt neben dem (Verschiebungs-) Blindstrom  $I_b$  auch ein Wirkstrom  $I_w$ . Der Blindstrom  $I_b$  bewirkt die Polarisierung im Dielektrikum und ist im Idealfall um den Winkel  $\phi = 90^\circ$  ( $\pi/2$ ) von der angelegten Wechselspannung  $U$  phasenverschoben (in diesem Fall wäre  $I_b = I$ ). Der Wirkstrom  $I_w$  ist mit der Phase der Wechselspannung gleich und liefert die für die Änderung der Polarisationsrichtung notwendige Arbeit. Aus  $I_b$  und  $I_w$  ergibt sich der Gesamtstrom  $I$ . Dessen realer Phasenwinkel  $\phi$  befindet sich zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$ . Der Differenzwinkel zu  $90^\circ$  wird als Verlustwinkel  $\delta$  bezeichnet und sein Tangens als dielektrischer Verlustfaktor  $\tan\delta$ , der sich aus dem Verhältnis  $I_w$  zu  $I_b$  ergibt. <sup>[98]</sup> Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 13 und Gleichung 10 dargestellt.

$$\tan\delta = \frac{I_w}{I_b} \quad \text{Gleichung 10}$$



**Abbildung 13:** Graphische Darstellung des Verlustwinkels  $\delta$  im realen verlustbehafteten Dielektrikum (modifizierte Darstellung der Abbildungen aus <sup>[98]</sup> und <sup>[99]</sup>).

Neben dieser Definition lässt sich der dielektrische Verlustfaktor  $\tan\delta$  auch als Verhältnis von Imaginärteil  $\varepsilon''$  zu Realteil  $\varepsilon'$  der relativen Permittivität beschreiben (Gleichung 11). <sup>[77]</sup>

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega^2\tau^2}{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty\omega^2\tau^2} \quad \text{Gleichung 11}$$

Insgesamt nimmt der dielektrische Verlustfaktor  $\tan\delta$  mit zunehmender Frequenz  $f$  stetig ab. Lokale Maxima erreicht er bei den Frequenzen, bei denen die Beiträge der einzelnen Polarisationsmechanismen stufenförmig ausfallen (Abbildung 14). Typische polymere Dielektrika und ihre  $\tan\delta$ -Werte sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 gegenübergestellt.

**Tabelle 3:** Dielektrischer Verlustfaktor  $\tan\delta$  für PMMA in Abhängigkeit von der Frequenz  $f$  <sup>[81]</sup>.

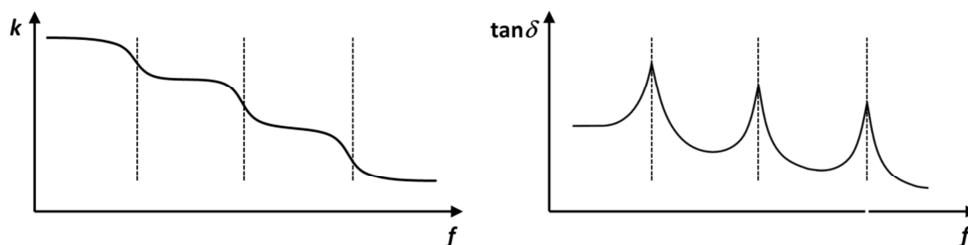
$f$	50 Hz	1 kHz	1 MHz	30 GHz	138 GHz
$\tan\delta = f(f)$ <sup>[Ref.]</sup>	0.062 <sup>[82]</sup>	0.055 <sup>[82]</sup>	0.014 <sup>[82,83]</sup>	0.007 <sup>[84,85]</sup>	0.010 <sup>[85]</sup>



Tabelle 4: Dielektrische Verlustfaktoren  $\tan\delta$  ausgewählter anorganischer und organischer Dielektrika.

Anorganische Dielektrika			Polymere Dielektrika		
Stoff	$\tan\delta = f(f)$	Ref.	Stoff	$\tan\delta = f(f)$	Ref.
$\text{SiO}_2$ <sup>1)</sup>	$0.01\text{-}10^{-6}$	[100]	PMMA	0.04 $0.055_{1\text{kHz}}$	[96] [81,82]
$\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>2)</sup>	$2\cdot 10^{-4}\text{-}3\cdot 10^{-4}_{1\text{kHz-1MHz}}$	[101]	$\text{PS}_{(\text{amorph})}$	$1.5\cdot 10^{-3}_{1\text{kHz}}$ $2\cdot 10^{-4}_{1\text{kHz}}$	[81,102] [87]
$\text{HfO}_2$ <sup>3)</sup>	$0.018_{100\text{kHz}}$	[103]	PTFE	$< 3\cdot 10^{-4}_{60\text{Hz-2GHz}}$ $3\cdot 10^{-4}\text{-}7\cdot 10^{-4}_{1\text{MHz}}$	[81,94] [95]
$\text{TiO}_2$ <sup>4)</sup>	$4\cdot 10^{-4}\text{-}0.130_{1.15\text{MHz}}$	[104]	CYTOP	$\approx 8\cdot 10^{-4}_{100\text{Hz-1MHz}}$	[96]
$\text{BaTiO}_3$	$0.024_{100\text{kHz}}$ $0.019\text{-}0.125_{100\text{kHz}}^{5)}$	[105] [106]			

<sup>1)</sup> je nach Reinheitsgrad; <sup>2)</sup> für Reinheiten  $\geq 99\%$ ; <sup>3)</sup> Filmdicke  $d = 58\text{ nm}$ ; <sup>4)</sup> je nach Art der Synthese und nachfolgenden Annealing-Temperaturen; <sup>5)</sup> gesintert bei  $1300\text{ °C}$  für 2 h bzw. 16 h.

Abbildung 14: Gegenüberstellung der Abhängigkeit der relativen Permittivität  $k$  und des dielektrischen Verlustfaktors  $\tan\delta$  von der Frequenz  $f$  (modifizierte Darstellung der Abbildungen aus [99]).

### 2.3.1.2 Durchbruchfeldstärke

Die Durchbruchfeldstärke  $E_{\text{BD}}$  (auch: Durchschlagfestigkeit; engl.: breakdown field strength, dielectric strength) ergibt sich aus der Durchbruchspannung  $U_{\text{BD}}$  und der Isolatorstärke  $d$  (Elektrodenabstand). Sie ist ein wichtiges Kriterium für die Güte von Isolationsmaterialien. Je höher die Durchbruchspannung, desto besser der Isolator. Eine hohe Durchbruchspannung bedeutet, dass es im Isolator erst bei entsprechend hoher angelegter Spannung zum sogenannten Durchbruch und damit zum Stromfluss kommt. Der Isolator verliert dabei seine Wirkung. [107,108]

$$E_{\text{BD}} = \frac{U_{\text{BD}}}{d} \quad \text{Gleichung 12}$$

Eine exemplarische Auswahl von Durchbruchfeldstärken für anorganische und organische Dielektrika ist in Tabelle 5 aufgeführt.

Grundlegend ist davon auszugehen, dass die Durchbruchspannung mit zunehmender Isolatorschichtdicke größer wird. Diese Abhängigkeit ist in der Realität jedoch nicht zwangsläufig streng linear. Bei zu dicken Schichten können sogenannte Lawinenströme auftreten und die Durchbruchspannung herabsetzen (bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Schicht-

dicken ist dies nicht relevant). Je dünner eine dielektrische Schicht jedoch wird, desto anfälliger wird diese für Defekte wie z.B. Pinholes (Löcher), welche ebenfalls einen Durchbruch des Isolators bei geringerer Spannung nach sich ziehen und somit die Durchbruchfeldstärke verringern können.

Allgemein hängt die Durchbruchstärke von mehreren Faktoren ab. Zum Beispiel können Aufbau und Herstellungsweise des Bauteils/Messsetups einen Einfluss haben. Weiterhin ist entscheidend, ob es sich beim Dielektrikum um organisches oder anorganisches Material handelt, wie hoch dessen Reinheit ist und ob es sich bei den Elektroden um metallische oder organische Kontakte handelt. Ebenfalls nicht zu vernachlässigen ist, ob diese aus der Gasphase oder aus Lösung abgeschieden werden. So muss das Dielektrikum bei aus Lösung aufgetragenen Elektroden eine hinreichende Stabilität gegenüber dem verwendeten Lösungsmittel aufweisen, was spezifisch von dessen chemischer Struktur sowie eventueller Prävention durch Vernetzungsreaktionen abhängt. Nicht zuletzt ist bei dünnen Schichten auch die Filmqualität hinsichtlich Reinheit, Homogenität, Rauigkeit und Defekten maßgeblich. Eine Vergleichbarkeit gestaltet sich aus diesen Gründen verhältnismäßig schwierig.

**Tabelle 5: Durchbruchfeldstärke  $E_{BD}$  ausgewählter Beispiele.**

Anorganische Dielektrika			Polymere Dielektrika		
Stoff	$E_{BD}$ [MV/cm]	Referenz	Stoff	$E_{BD}$ [MV/cm]	Referenz
$Al_2O_3$	3	[88]	PMMA	0.15	[83]
	$\approx 8$	[66]		0.2	[96]
$TiO_2$	$\approx 3$	[66]		0.3	[109]
$Ta_2O_5$	4-5	[110]	PS	0.2	[87]
			PTFE	0.5-1.7	[95]
				1.3	[96]
			CYTOP	0.9	[96]
				1.1	[111]

### 2.3.2 Anforderungen an „high-end“ Polymerdielektrika

Die Anforderungen, die an Polymerdielektrika für gedruckte Elektronik gestellt werden, sind sehr umfangreich. Grundvoraussetzungen sind eine gute Löslichkeit sowie Filmbildung der Polymere, um die Lösungsprozessierbarkeit zu gewährleisten und möglichst dünne, glatte, homogene, defektfreie, ladungsträgerfreie und flexible Filme zu erhalten. Bezüglich der Wahl potentieller Lösungsmittel sollte ein möglichst geringes Gefahrenpotential berücksichtigt werden.

Im vollständig aus Lösung prozessierten OFET werden mehrere Komponenten (Elektroden, Halbleiter, Dielektrikum) schrittweise in dünnen Schichten aufeinander abgeschieden. Das bedeutet, dass beispielsweise im Falle eines Bottom-Gate-Transistors der Halbleiter auf die bereits bestehende dielektrische Schicht aufgebracht wird. Dabei darf sich das Dielektrikum nicht lösen, anlösen oder quellen. Um dies zu vermeiden, werden vernetzbare Dielektrika

entwickelt. Daraus ergibt sich eine erhöhte thermische und mechanische Stabilität sowie vordergründig eine verbesserte Lösungsmittelresistenz. Damit sind auch die dielektrischen Eigenschaften verbunden. Aus elektrotechnischer Sicht müssen die dielektrischen Filme eine gute Isolation sowie hohe Durchbruchfeldstärken aufweisen. Diese sind wiederum stark von der Qualität der Schichten abhängig, vor allem nach dem Aufbringen weiterer Schichten/Materialien (z.B. Elektroden). Für hohe Stabilitäten und damit gute Durchbruchfeldstärken sind daher ebenfalls adäquate Vernetzungsmethoden erforderlich. Arbeiten auf dem Gebiet der Vernetzung dielektrischer Polymer sind in der Literatur bereits bekannt, zeichnen sich jedoch häufig durch verschiedene Nachteile wie sehr hohe Prozesstemperaturen aus (siehe Kapitel 2.3.3). Eines der Ziele der vorliegenden Arbeit ist daher, alternative und moderatere Vernetzungsprozesse zu etablieren.

Neben hohen Durchbruchfeldstärken spielen die Gate-Kapazität und demnach die relative Permittivität des Dielektrikums eine entscheidende Rolle. Der Grund für den Bedarf an sogenannten high- $k$  Dielektrika ergibt sich aus Gleichung 13 und Gleichung 14:

$$C_i = \frac{\varepsilon_0 k}{d} \quad \text{Gleichung 13}$$

$$(I_D)_{\text{sat}} = \frac{W}{2L} \mu C_i (U_G - U_{\text{th}})^2 \quad \text{Gleichung 14}$$

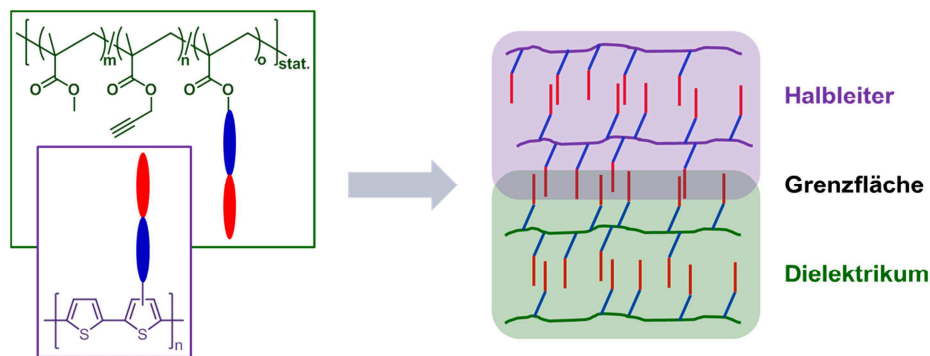
mit der Kapazität der dielektrischen Schicht pro Flächeneinheit  $C_i$ , der elektrischen Feldkonstante (Permittivität des Vakuums)  $\varepsilon_0$ , der relativen Permittivität  $k$ , der Dicke der dielektrischen Schicht  $d$ , dem Source-Drain-Strom im Sättigungsbereich  $I_D$ , der Kanalbreite  $W$ , der Kanallänge  $L$ , der Ladungsträgermobilität  $\mu$ , der Source-Gate-Spannung  $U_G$  und der Schwellenspannung  $U_{\text{th}}$ .

Aus Gleichung 14 ergibt sich, dass mit steigender Kapazität  $C_i$  des Dielektrikums die notwendige Gate-Spannung  $U_G$  (Betriebsspannung) verringert werden kann, um den Sättigungszustand des Drain-Stroms zu erreichen. Außerdem verringert sich folglich der Leistungsverlust. Das Ziel sind Betriebsspannungen von 2-3 V, optimaler Weise niedriger als 1 V.

Aus Gleichung 13 wird ersichtlich, dass eine Möglichkeit zur Erhöhung der Kapazität  $C_i$  die Steigerung der relativen Permittivität  $k$  ist, beispielsweise durch polare Gruppen in der chemischen Struktur der Polymere oder durch Einbetten von Füllmaterialien mit hohen relativen Permittivitäten in die dielektrische Schicht.

Alternativ oder zusätzlich zur Erhöhung der relativen Permittivität kann auch die Filmdicke des Dielektrikums herabgesetzt werden, um die Kapazität zu steigern. Dabei steigt jedoch, wie bereits erwähnt, das Risiko erhöhter Leckströme. Ziel muss also die Verringerung der Filmdicke bei gleichbleibend niedrigem Leckstrom sein. Allerdings kann man den kapazitätsverringenden Effekt hoher Schichtdicken (zur Verringerung von Leckströmen) durch sehr hohe Permittivitäten ausgleichen. Der Idealfall sind möglichst hohe Permittivitäten und möglichst geringe Schichtdicken für eine deutliche Steigerung der Kapazität und dem Erreichen von Betriebsspannungen unter 1 V.

Eine weitere essentielle Eigenschaft, die die in dieser Arbeit entwickelten Dielektrika besitzen sollen, ist die Fähigkeit zur Selbstorganisation. Das heißt, durch flüssigkristalline Seitenkettenmonomere in der Polymerstruktur wird eine Phasenseparation und Selbstorganisation innerhalb der Schichten und an der Oberfläche ermöglicht. Hintergrund ist die Notwendigkeit einer optimierten Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Halbleiter (siehe Abbildung 15). Die Qualität der Grenzfläche trägt entscheidend zur Verbesserung der Transistorparameter bei. Durch geeignete chemische Modifizierung des Halbleiters mit vergleichbaren selbstorganisierenden Seitenketten kommt es zu optimierten Wechselwirkungen an eben jener Grenzfläche. Außerdem werden unter anderem durch die Chemie des Dielektrikums sowie der Filmeigenschaften und -qualität an der Grenzfläche die Eigenschaften wie Kristallisationsverhalten und Morphologie des Halbleiters bestimmt. Diese beeinflussen in hohem Maße die Ladungsträgermobilität im Halbleiter und somit die gesamte Transistorperformance.



**Abbildung 15: Idee zur Optimierung der HL/DE-Grenzfläche aufgrund verbesserter Wechselwirkung durch Kombination eines in dieser Arbeit hergestellten vernetzbaren dielektrischen Methacrylat-Copolymers mit zur Selbstorganisation führenden flüssigkristallinen Seitenketten zusammen mit einem Halbleiterpolymer mit äquivalenten Seitenkettenfunktionalitäten.**

Generelle Anforderungen an Dielektrika bzw. Hochleistungstransistoren sind <sup>[10,11]</sup>:

- hohe Durchbruchfeldstärke
- hohe Permittivität
- hohe Kapazität
- geringe Leckströme (auch bei sehr dünnen Filmen)
- schnelle Schaltbarkeit
- geringe Betriebsspannung
- hohe Ladungsträgermobilität
- hohes  $I_{on}/I_{off}$ -Verhältnis
- schnelles Sättigungsverhalten
- geringe C-V-Hysterese
- chemische und thermische Stabilität

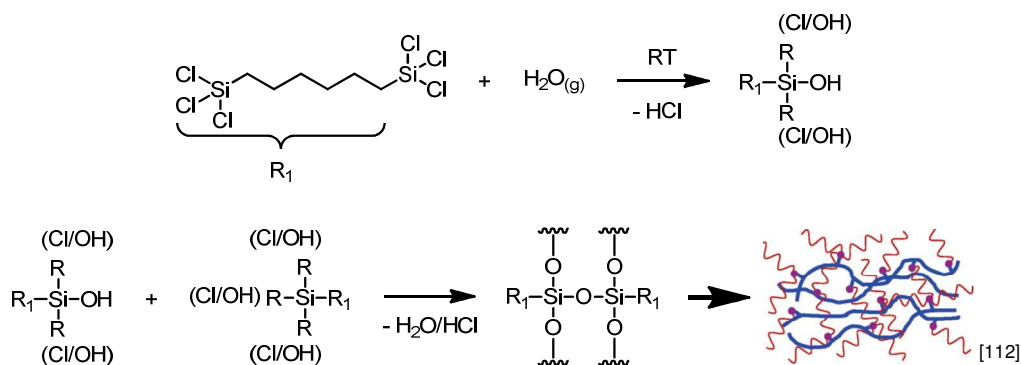
Des Weiteren sollte eine schnelle, energieeffiziente und kostengünstige Herstellung durch Lösungsverfahren mit guten Filmbildungseigenschaften auch für großflächige Anwendungen gewährleistet sein.

### 2.3.3 Methoden zur Vernetzung von polymeren Dielektrika

Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität und im überwiegenden Maß zur Steigerung der Resistenz gegenüber organischen Lösungsmitteln wurden in der vorliegenden Arbeit verschiedene Strategien zur Vernetzung (Cross-Linking, CL) der Polymere zum Einsatz gebracht. Die Stabilität gegenüber Lösungsmitteln ist entscheidend für ein aufeinanderfolgendes Abscheiden mehrerer Schichten bei der lösungsbasierten Transistorherstellung, beispielsweise beim Aufbringen einer Halbleiterschicht auf einen bereits fabrizierten dielektrischen Polymerfilm (siehe Bottom-Gate Strukturen). Ein weiterer wichtiger Punkt ist das Drucken von Elektroden. Sowohl organische als auch anorganische Elektroden werden aus wässrigen oder organischen Lösungsmitteln für den Aufbau von OFETs oder MIM-Setups auf die Polymerschichten gedruckt. In jedem Fall soll dabei ein Anlösen, Quellen oder das Eindringen von Verunreinigungen wie Ionen oder Metalpartikeln aus den Tintenformulierungen in das Dielektrikum vermindert bis gänzlich vermieden werden.

Es stehen zahlreiche Möglichkeiten zur Verfügung, funktionelle Gruppen in die Polymerstrukturen einzubauen, welche anschließend zur Reaktion gebracht und die Polymerketten somit kovalent vernetzt werden können. Viele Strategien basieren auf dem Eintrag energiereicher Strahlung oder auf thermischen Vernetzungsreaktionen. Es gibt aber auch Systeme, deren Vernetzergruppen ohne UV-Strahlung und ohne erhöhte Temperaturen zur Reaktion gebracht werden können.

Die Arbeitsgruppen um FACCHETTI et al. <sup>[11,49,112]</sup> und NOH et al. <sup>[53]</sup> vernetzten PS, PVP und PMMA mit Hexachlordisiloxan, 1,6-Bis(trichlorsilyl)hexan bzw. 1,12-Bis(trichlorsilyl)dodecan. Die Vernetzung findet hierbei bei Raumtemperatur an Luft mit der darin enthaltenen Luftfeuchtigkeit statt und basiert auf der Bildung eines Siloxannetzwerkes um die Polymerketten herum, wodurch diese eingeschlossen und fixiert werden (siehe Abbildung 16). Vorteil dieser Methode ist, dass weder hohe Temperaturen noch UV-Bestrahlung notwendig sind. Nachteil ist die extreme Luft- bzw. Feuchtigkeitsempfindlichkeit der zugesetzten Vernetzerspezies.

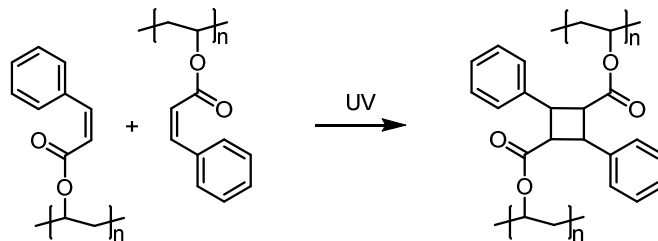


**Abbildung 16:** Cross-Linking mittels 1,6-Bis(trichlorsilyl)hexan bei Raumtemperatur durch Luftfeuchtigkeit ( $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ ).

Y. JANG et al. <sup>[113]</sup> bestrahlten Polymerfilme, bestehend aus Polyvinylalkohol und Ammoniumbichromat, mit UV-C-Strahlung ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ), um die Vernetzungsreaktion auszulösen. Der Nachteil dieser Methode ist die sehr starke Giftigkeit des Ammoniumbichromats.

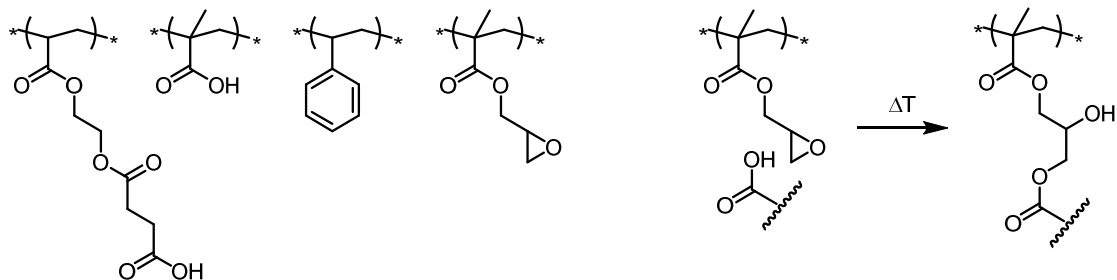
Alternativ zu dieser UV-Vernetzungsmethode, nutzten Y. JANG et al. <sup>[40]</sup> die thermisch induzierte Vernetzungsreaktion zwischen Poly(melamin-co-formaldehyd) und Polyvinylphenol. Nachteil dieser Methode ist die dafür notwendige Temperatur von  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , welche für viele Materialien ungeeignet hoch und energieaufwendig ist.

Ein andere Forschungsgruppe um J. JANG et al. <sup>[114]</sup> verwendete Poly(vinylcinnamat) und regte eine UV-induzierte Ringbildung zwischen den Doppelbindungen der Zimtsäurereste bei Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge  $255 \text{ nm}$  an. Vorteil dieser Methode ist, dass sie ohne Bildung von Hydroxygruppen abläuft, welche unter Umständen als Ladungsträgerfallen (*charge traps*) in OFETs stören können <sup>[48,97]</sup>.



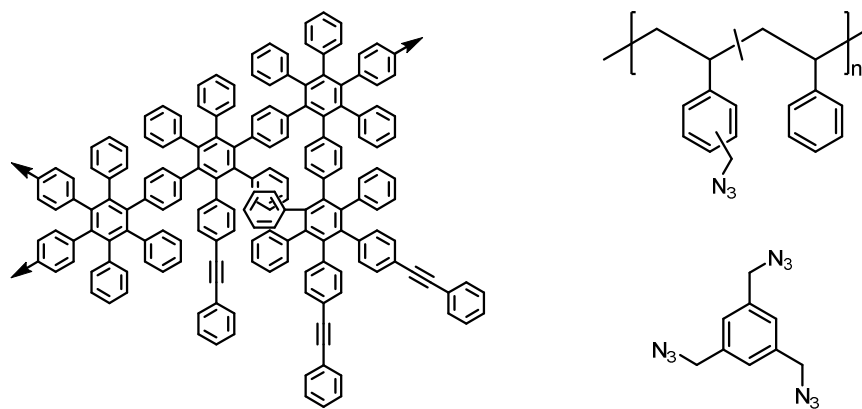
**Abbildung 17:** UV-induzierte Vernetzung durch Cyclisierung der C-C-Doppelbindungen von Poly(vinylcinnamat) <sup>[114]</sup>.

XU et al. <sup>[115]</sup> haben ein Polymer aus den vier Comonomeren 4-[2-(Acryloyloxy)ethoxy]-4-oxobutansäure, Methacrylsäure, Styrol und Glycidylmethacrylat hergestellt. Durch Reaktion zwischen den enthaltenen Carbonsäuregruppen und der Oxiranspezies kommt es thermisch bei Temperaturen von  $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $230 \text{ }^{\circ}\text{C}$  zur Vernetzung der Polymerketten. Es handelt sich hierbei um eine sehr effiziente Vernetzung, jedoch wiederum bei sehr hohen Temperaturen.



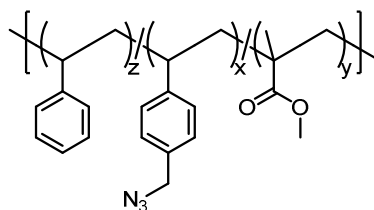
**Abbildung 18:** Thermisch induzierte Vernetzungsreaktion zwischen den Carbonsäuregruppen und der Epoxidspezies <sup>[115]</sup>.

Dr. R. PÖTZSCH beschreibt in seiner Dissertation<sup>[116]</sup> zur Vernetzung hochverzweigter Polyphenylene verschiedene Reaktionen mit hoch- bzw. niedermolekularen azidfunktionalisierten Molekülen (Abbildung 19). Dabei setzte er zum einen 1,3,5-Tris(azidomethyl)benzen (TAMB) und zum anderen Poly(styren-co-azidomethylstyren) ein und vernetzte diese entweder thermisch durch Click-Reaktion mit den vorhandenen C-C-Dreifachbindungen der Polyphenylene (vergleichbar mit Reaktion in Abbildung 22) oder photolytisch über die Bildung von Nitrenen und entsprechende Folgereaktionen (siehe Abbildung 23). Die verwendete Temperatur von 180 °C ist für Anwendungen bei Methacrylatpolymeren wiederum zu hoch. Dennoch wurde aufbauend auf diesen Arbeiten TAMB als Vernetzer gewählt, jedoch bei moderateren Temperaturen zur Reaktion gebracht.



**Abbildung 19: Struktur eines hochverzweigten Polyphenylene sowie von Poly(styren-co-azidomethylstyren) und TAMB.**

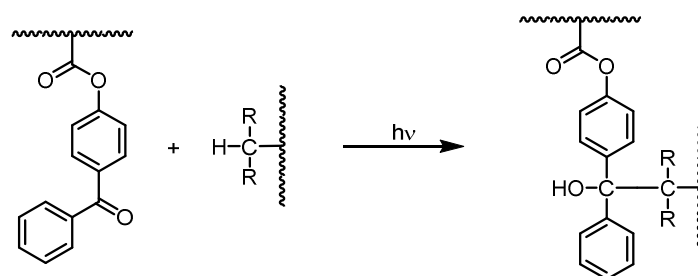
Ein von SIMAS et al.<sup>[30]</sup> untersuchtes Copolymersystem setzt sich aus Styren, Azidomethylstyren sowie MMA zusammen. Untersucht wurde die Vernetzung über Bildung von Nitrenen und deren Folgereaktionen. Dies geschah sowohl photolytisch unter Verwendung von UV-Licht der Wellenlänge 254 nm als auch thermolytisch. Auch hier lagen die zur thermisch induzierten Vernetzung gewählten Temperaturen bei 170 bis 250 °C und sind damit ungeeignet für Anwendungen bei Materialien, welche bei diesen Temperaturen thermisch degradieren.



**Abbildung 20: Strukturformel von Poly(styren/azidomethylstyren/methylmethacrylat).**

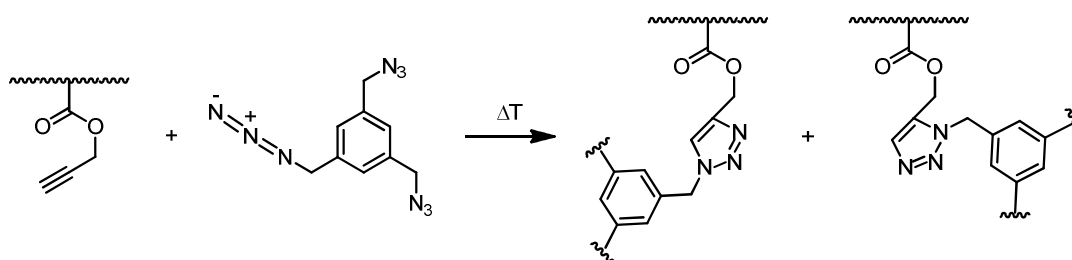
Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Vernetzungsreaktionen stellen Alternativen zu den aufgeführten UV- und thermisch induzierten Vernetzungsreaktionen dar. Sie finden ohne giftige Zusatzstoffe und bei moderaten Temperaturen ( $\leq 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) statt, was unter anderem die Gefahr thermisch bedingter Degradation der Methacrylat-Copolymere verringert. Für PMMA liegt die erste thermische Abbaustufe beispielsweise bei circa  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  <sup>[117]</sup>.

Für eine strahleninduzierte Vernetzung der Polymerketten wurde 4-Benzoylphenylmethacrylat (BPMA) in die Copolymerstrukturen eingebaut <sup>[118-120]</sup>. Durch Reaktionen an der Carbonylgruppe der Benzophenoneinheit kommt es hier zu Knüpfung neuer C-C-Bindungen. Untersuchungsergebnisse zu dieser Methode werden in Kapitel 4.2.1 diskutiert.



**Abbildung 21:** Schematische Darstellung der Reaktion von BPMA mit einer beliebigen CH-, CH<sub>2</sub>- oder CH<sub>3</sub>-Gruppe innerhalb der Polymerketten.

Um thermisch vernetzbare Polymere zu generieren, wurde Propargylmethacrylat (PgMA) copolymerisiert. Die darin enthaltene C-C-Dreifachbindung bildet mit den Azidgruppen des trifunktionalen Additives 1,3,5-Tris(azidomethyl)benzen (TAMB) Triazolringe <sup>[121,122]</sup>. Die in dieser Arbeit gewählten Temperaturen lagen bei  $\leq 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Entsprechende Untersuchungsergebnisse dieser Art von Vernetzungsreaktionen werden unter 4.2.2 erläutert.

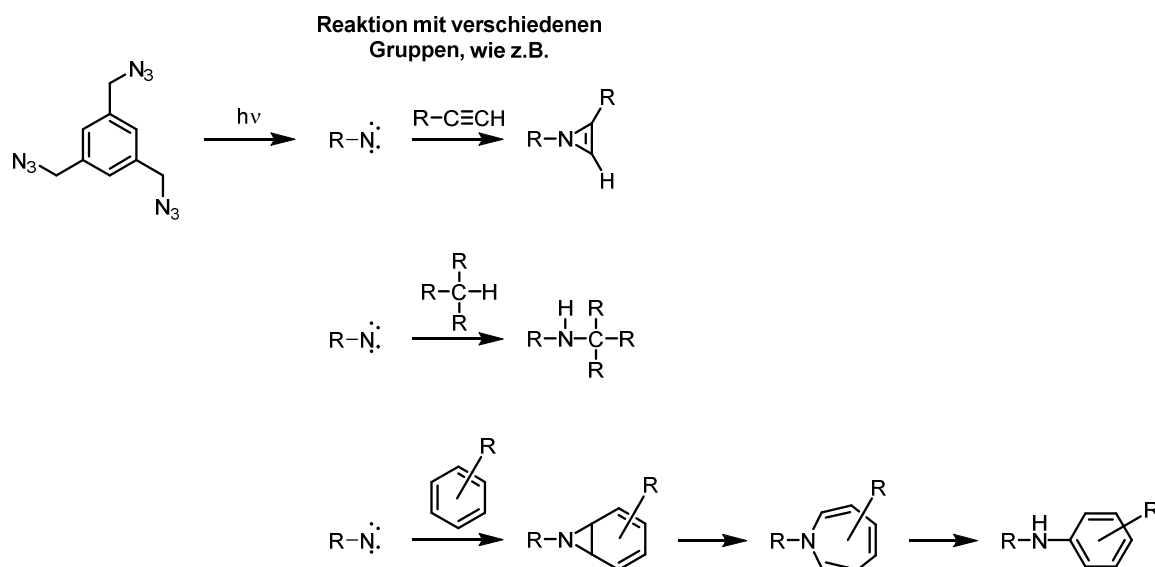


**Abbildung 22:** Schematische Darstellung der Reaktion von PgMA mit TAMB.

Eine weitere Variante der Vernetzung bestünde darin, die Azidgruppen des TAMB durch energiereiche Strahlung unter Abspaltung von  $\text{N}_2$  photolytisch in Nitrene umzusetzen, welche dann mit verschiedensten Gruppen (sowohl ungesättigten als auch gesättigten) reagieren können. Diese Reaktionen können zum Beispiel mit Doppelbindungen erfolgen, sowohl an aliphatischen als auch an aromatischen. Nitrene sind aber unter anderem auch in der Lage durch Insertion in C-H- $\sigma$ -Bindungen zu reagieren. <sup>[121,123-126]</sup>



Da die Bildung von Nitrenen gemäß Literatur auch thermolytisch erfolgt, wäre denkbar, dass sie auch bei der thermisch induzierten Bildung der oben beschriebenen Triazole stattfindet, wodurch es hier zu einer erhöhten Anzahl an möglichen Reaktionen käme, die zur Vernetzung der Polymerketten beitragen könnte. <sup>[121,123-126]</sup> Jedoch wird die thermische Bildung von Nitrenen bei 170-250 °C und somit bei höheren als den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Temperaturen beschrieben <sup>[30,127,128]</sup>.



**Abbildung 23: UV-induzierte Bildung von Nitrenen und Folgereaktionen (auch thermolytisch möglich).**

### 2.3.4 Polymer-Nanokomposit-Dielektrika

Anorganische Dielektrika wie TiO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub> oder ZrO<sub>2</sub> haben verhältnismäßig hohe relative Permittivitäten. So weisen diese drei Beispiele Werte zwischen 25 und 80 auf <sup>[92]</sup>. Der Nachteil solcher anorganischen Materialien ist jedoch ihr Mangel an Flexibilität. Sie sind brüchig und außerdem nicht über Verfahren aus Lösung prozessierbar. Damit sind sie ungeeignet für den Einsatz in der gedruckten und flexiblen Elektronik.

Polymere hingegen sind flexibel und können kosten- und energiegünstig aus Lösung verarbeitet werden, weswegen sie als ideale Kandidaten für die gedruckte Elektronik zu adressieren sind. Ihr Nachteil ist, dass viele Polymere wie PMMA <sup>[81]</sup> oder PS <sup>[87]</sup> verhältnismäßig niedrige Permittivitäten aufweisen und Polymere mit höheren *k*-Werten wie PVA oder CYPEL <sup>[86,90]</sup> entsprechend viele polare (OH-)Gruppen tragen, die als Ladungsträgerfallen agieren können <sup>[48,97]</sup>.

Als Lösung dieses Problems liegt nahe, Komposite herzustellen, in denen die anorganischen Materialien zum Beispiel in Form von Nanopartikeln als Additive in die Polymermatrices eingearbeitet werden. Damit werden Dielektrika zugänglich, die die Vorteile beider Materialklassen in sich vereinen.

JUNG et al. <sup>[129]</sup> haben beispielsweise PS und TiO<sub>2</sub>-PS (Pfropfdichte 7.5% PS an TiO<sub>2</sub>-NP) untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass sowohl dünne Filme aus PS als auch aus TiO<sub>2</sub>-PS mit 0.3 nm bzw. 2.1 nm geringe Rauigkeiten aufweisen. Die relative Permittivität des Dielektrikums konnte von 2.5 auf 8.2 gesteigert werden, die Ladungsträgermobilität von Pentacen im OFET von 0.12 auf 1.3 cm<sup>2</sup>/Vs und die Schwellenspannung sank von -39.6 auf -2.4 V.

KIM et al. <sup>[42]</sup> steigerten die relative Permittivität von PVP von 3.9 auf 5.2 durch Zusatz von TiO<sub>2</sub> (Masseverhältnis: Polymer zu TiO<sub>2</sub>-Precursor = 9 zu 1). Die Ladungsträgermobilität von Pentacen im OFET stieg von 0.036 auf 0.105 cm<sup>2</sup>/Vs und das  $I_{on}/I_{off}$ -Verhältnisses von  $\approx 10$  auf  $10^3$ . Die Betriebsspannung betrug dabei 3 V. Die Schwellenspannung verhielt sich mit -0.5 bzw. -0.8 V relativ konstant.

Anhand dieser Beispiele kann klar aufgezeigt werden, welchen Einfluss die Beiträge der Dielektrika hinsichtlich ihrer relativen Permittivität auf die Halbleiter und damit die Kenndaten der Transistoren haben. Generell besteht die Schwierigkeit bei der Verarbeitung von Polymer-Nanokompositen darin, die Neigung der Primärnanopartikel zur Agglomeration zu unterbinden und diese in geeigneten Lösungsmitteln sowie schließlich in der Polymermatrix homogen zu dispergieren. Rauigkeiten und Oberflächenenergien dürfen dabei durch die anorganischen Füllmaterialien nicht negativ beeinflusst bzw. erhöht werden, da dies wiederum negative Auswirkungen auf Wachstum und Morphologie des Halbleiters und die Transistoreigenschaften haben kann <sup>[42]</sup>.

Aufgrund der besonders hohen relativen Permittivität von BaTiO<sub>3</sub>-Bulkmaterial mit Größenordnungen im drei- bis vierstelligen Bereich <sup>[21]</sup> sind die Synthese und die Charakterisierung von BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikeln sowie die Herstellung entsprechender Polymer-Nanokomposite, deren Filmbildungs- und Oberflächeneigenschaften sowie die dielektrische Charakterisierung Gegenstand der vorliegenden Arbeit und werden in den Kapiteln 3.5.4, 4.3 und 4.6.2 behandelt.

### 2.3.5 Selbstorganisierende dielektrische Schichten

Wie bereits erwähnt, ist bekannt, dass die unter einem Halbleiter befindliche Schicht einen entscheidenden Einfluss auf dessen Wachstum und Morphologie und damit auf die elektronischen Transistoreigenschaften hat. VIRKAR et al. <sup>[29]</sup> haben diese Zusammenhänge in einem Review zusammengetragen.

Eine Möglichkeit, selbstorganisierende Schichten und Oberflächen zu erzeugen, sind self-assembled monolayers (SAMs, selbstorganisierende Monoschichten). Hierbei werden auf Siliciumdioxid, welches sich als Dielektrikum auf häufig verwendeten Siliciumsubstraten befindet, SAMs aus Organosilanen appliziert. Je nach chemischer Struktur der eingesetzten Organosilane verändert sich die Oberfläche hinsichtlich chemischer Gruppen, Polarität und Oberflächenenergie. Diese Oberflächeneigenschaften können die Kristallisation sowie das elektrische Verhalten des Halbleiters maßgeblich beeinflussen, unabhängig davon, ob dieser

aus Lösung oder aus der Gasphase abgeschieden wird. Außerdem führt die Modifizierung mit SAMs zur Reduktion von OH-Gruppen, wodurch die Anzahl an Ladungsträgerfallen reduziert wird <sup>[130-132]</sup>. LIN et al. <sup>[133-135]</sup> zeigen, dass die Ladungsträgermobilität von Pentacene auf unbehandeltem SiO<sub>2</sub> von 0.01-0.1 cm<sup>2</sup>/Vs auf über 2.0 cm<sup>2</sup>/Vs gesteigert werden kann, wenn das SiO<sub>2</sub> mit Octadecylsilan (OTS) modifiziert wird. Dabei sind (Endgruppen)Chemie und Qualität (Dichte, Ordnung, Rauigkeit) der SAM-Schicht von entscheidender Bedeutung. LEE et al. <sup>[136]</sup> vergleichen unterschiedlich geordnete OTS-SAMs untereinander und zeigen, dass Pentacene auf dicht gepackten und höher geordneten Octadecylsilan-Schichten ebenfalls eine geordnetere Morphologie zeigt und sich die Mobilität von 0.3 cm<sup>2</sup>/Vs auf 0.6 cm<sup>2</sup>/Vs verdoppelt, wenn es auf besser geordneten SAM-Oberflächen abgeschieden wird. LIN et al. <sup>[133]</sup> bestätigen diesen Effekt. Hier stiegen die Mobilitäten von 0.6 auf 2.0 cm<sup>2</sup>/Vs. Noch deutlicher wird der Einfluss bei dem Halbleiter C60, bei dem eine Steigerung von 0.2 auf 4.5 cm<sup>2</sup>/Vs zu verzeichnen war <sup>[133]</sup>.

Die Nachteile von SAMs sind zum Beispiel die verhältnismäßig aufwendige Herstellung, sie sind ungeeignet für „*large-scale*“-Anwendungen, und Silane sind extrem anfällig gegenüber (Luft)Feuchtigkeit. Eine Alternative bilden selbstorganisierende Polymere. Diese vereinen eine weniger komplizierte Synthese und Filmherstellung mit der Ausbildung selbstorganisierender Schichten und Oberflächen durch Phasenseparation. Im Falle von semifluorierten Copolymeren kommt hinzu, dass diese in der Lage sind, niedrigerenergetische, hydrophobe Oberflächen auszubilden. Dadurch wird unter anderem die Adsorption von Wasser deutlich verringert, was entscheidend für die elektrischen Parameter von OFETs ist <sup>[29]</sup>.

### 2.3.6 Setups zur (di)elektrischen Charakterisierung

Zur Charakterisierungen von Dielektrika (und Halbleitern) werden neben OFETs typischer Weise sogenannte Metall-Isolator-Metall- sowie Metall-Isolator-Halbleiter-Metall-Strukturen (MIM & MIS) verwendet <sup>[137]</sup> (siehe Abbildung 24 und Tabelle 6). MIMs sind vergleichbar mit einem Plattenkondensator. Zwischen zwei kontaktierbaren Elektroden(flächen) befindet sich das zu charakterisierende dielektrische/isolierende Material. Um die Eigenschaften eines Polymers für den Einsatz in organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs) zu testen, eignen sich entsprechende Dünnschicht-MIM-Setups mit aus Lösung applizierten Dielektrika. Dabei kann das Trägersubstrat gleichzeitig als eine der Elektroden fungieren, darauf befindet sich das zu untersuchende Material, gefolgt von der zweiten Elektrode, welche hinsichtlich Größe und Form verschieden strukturiert sein kann. Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, kommen unterschiedliche Substrat- und Elektrodenmaterialien zum Einsatz, wobei letztere auf verschiedene Weise abgeschieden werden können (z.B. aus der Gasphase oder aus Lösung).

Abbildung 25 zeigt die typischen Kurvenverläufe, wie sie bei elektrischen Messungen zur Bestimmung der Durchbruchfeldstärke sowie der Kapazität in MIM-Setups und zur Ermittlung von Transistorparametern in OFETs erhalten werden.

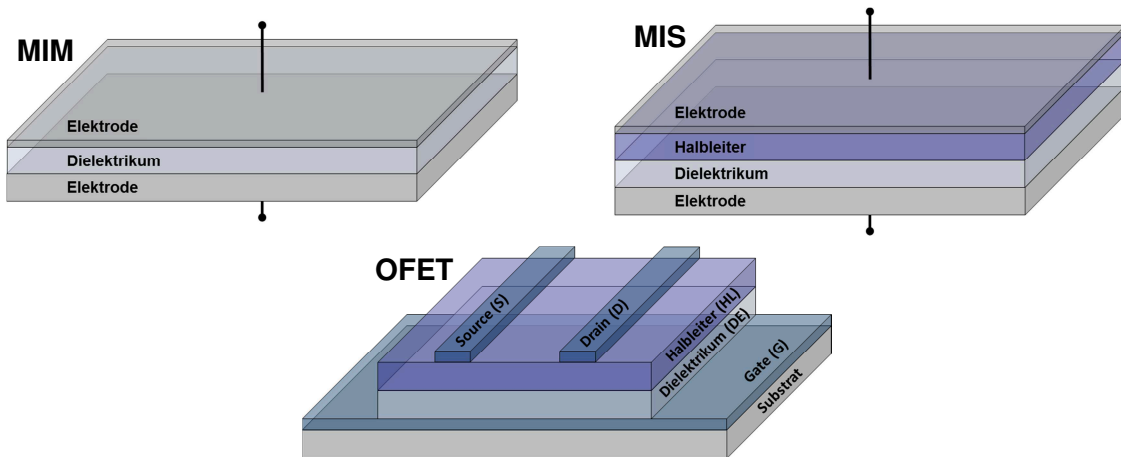


Abbildung 24: Schematische Darstellung eines MIM-Setups, eines MIS-Setups und eines OFETs.

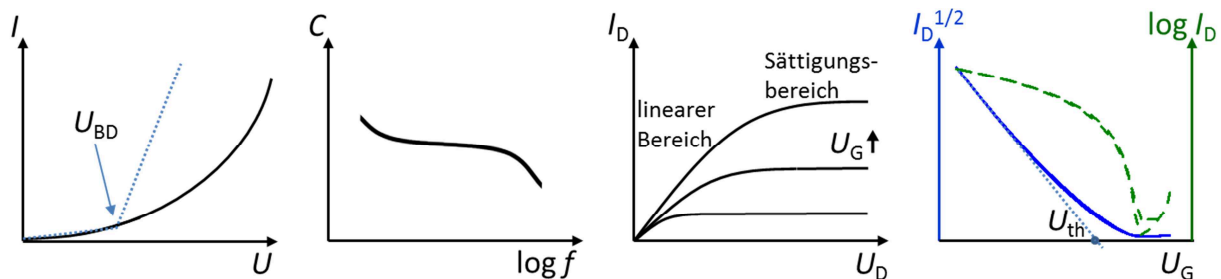


Abbildung 25: Typische Verläufe von Messkurven zur Bestimmung von Durchbruchfeldstärke, Kapazität und Transistorparametern: Strom-Spannungs-Kurve ( $I-U$ ), frequenzabhängiger Kapazitätsverlauf ( $C-f$ ), Outputcharakteristik ( $I_D-U_D$ ), Transfercharakteristik ( $I_D-U_G$ ) (von links nach rechts).

In MIM-Setups lassen sich Parameter wie die Durchbruchfeldstärke  $E_{BD}$ , die Kapazität  $C$  und der dielektrische Verlustfaktor  $\tan\delta$  gut bestimmen. Die Berechnung der Durchbruchfeldstärke erfolgt nach Gleichung 12 aus der Durchbruchspannung, wobei  $d$  die Filmdicke ist. Die in Abbildung 25 gezeigte blaue Kennlinie im  $I-U$ -Diagramm stellt einen idealen Verlauf dar, der bei organischen Materialien in der Realität häufig nicht eintritt. Daher ist es sinnvoll, die Durchbruchspannung bei einem festgelegten Stromfluss bzw. einer Stromdichte zu bestimmen. Diese sind jedoch nicht klar definiert und in der Literatur (sofern angegeben) unterschiedlich festgelegt<sup>[109,114]</sup>. Die Messungen der Kapazität und des dielektrischen Verlustfaktors können „statisch“ bei einer festen Frequenz  $f$  und Temperatur oder in Abhängigkeit dieser Parameter erfolgen. Die frequenzabhängigen Messwerte können über einen bestimmten Bereich gemittelt oder ebenfalls als spezifische Werte bei einer festen Frequenz angegeben werden. Aus der Kapazität wird über Gleichung 4 die relative Permittivität  $k$  ermittelt, wobei  $A$  die Elektrodenfläche ist. In der vorliegenden Arbeit werden die Materialien bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Frequenz (spektroskopisch) charakterisiert. Alternative Untersuchungen können zum Beispiel an schmelzgepressten Filmen mittels dielektrischer Relaxations-/Breitbandspektroskopie erfolgen<sup>[80]</sup>.

$$E_{BD} = \frac{U_{BD}}{d}$$

Gleichung 12

$$C = \frac{\varepsilon_0 \cdot k \cdot A}{d}$$

Gleichung 4

MIS-Setups dienen zusätzlich zur Untersuchung der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Dielektrikum, den Zuständen hinsichtlich Ladungsträgerfallen (Traps) oder dem Akkumulationsverhalten im Halbleiter. Die Eigenschaften von Grenz- sowie Oberfläche hängen dabei stark vom Substrat und demnach vom unter dem Halbleiter befindlichen Dielektrikum ab (oder umgekehrt). Diese Setups eignen sich daher zur Charakterisierung des Einflusses eines Dielektrikums auf den Halbleiter und somit auf die Leistungsfähigkeit eines entsprechenden OFETs. Alternativ können MIS-Messungen auch an OFETs durchgeführt werden, wenn nur eine der beiden Elektroden (Source oder Drain) kontaktiert wird.

OFET-Messungen liefern wichtige Transistorparameter wie die Ladungsträgermobilität  $\mu$  des Halbleiters, die Schwellenspannung  $U_{th}$  oder das  $I_{on}/I_{off}$ -Verhältnis. Mit Hilfe von Gleichung 14 lässt sich die Ladungsträgermobilität berechnen. Typische Kurvenverläufe sind ebenfalls in Abbildung 25 dargestellt. Aus den Kurven lassen sich Aussagen über den linearen sowie den Sättigungsbereich des Transistors ( $I_D$ - $U_D$ -Plot, Outputcharakteristik, unterschiedliche Gate-Spannungen  $U_G$ ) treffen. Beträgt die Gate-Spannung  $U_G = 0$  V, dann ist der Transistor „off“. Bei angelegter Spannung  $U_G$ , steigt der Stromfluss zunächst linear mit steigender Drain-Spannung  $U_D$  an (für  $U_D < U_G$ ), gefolgt vom Sättigungsbereich, in dem der Strom konstant ist und nur noch durch Erhöhung der Gate-Spannung gesteigert werden kann. Die Verschiebung der Schwellenspannung  $U_{th}$  bei Erhöhung und Erniedrigung der Gate-Spannung im  $I_D$ - $U_G$ -Plot (Transfercharakteristik) ist ein Maß für die Hysterese des Transistors. Diese sollte im Idealfall möglichst gering ausfallen, da sie ein Maß für die Trapdichte sein kann. <sup>[10]</sup>

$$(I_D)_{sat} = \frac{W}{2L} \mu C_i (U_G - U_{th})^2$$

Gleichung 14

## 2.4 Stand der Forschung auf dem Gebiet der Polymerdielektrika

Die Herstellung organischer Feldeffekttransistoren mit verbesserten Eigenschaften und optimierten elektrischen Parametern erfordert neben neuen Halbleitermaterialien vor allem auch innovative Polymerdielektrika, welche entscheidend zur Qualität eines OFETs beitragen. Die Entwicklungen der letzten Jahre auf diesem Gebiet sind in zahlreichen Reviews wie von ORTIZ et al. <sup>[10]</sup> zusammengestellt.

Die ersten polymeren Gate-Dielektrika, die 1990 von PENG et al. <sup>[86]</sup> erfolgreich in OFETs eingesetzt wurden, waren unter anderem PMMA, PS, PVA und CYPEL. Der selben Arbeitsgruppe ist es im gleichen Jahr gelungen, den ersten vollorganischen OFET zu fabrizieren <sup>[39]</sup>. Lediglich dessen Kontakte waren metallischer Natur. Vier Jahre später veröffentlichten GARNIER et al. <sup>[138]</sup> ihre Ergebnisse eines vollorganischen und gedruckten Transistors.

Die Vergleichbarkeit der in der Literatur publizierten Daten zu Dielektrika und deren Eigenschaften in MIM-Setups sowie dem Einfluss auf OFET-Charakteristika gestaltet sich äußerst

schwierig, da es zahlreiche Faktoren gibt, die diese mit beeinflussen. Für einen reellen Vergleich sollten möglichst viele Elemente übereinstimmen. So sollte es sich zum Beispiel um den gleichen Halbleiter sowie gleiche Elektrodenmaterialien handeln, wobei letztere auf vergleichbare Weise appliziert sein sollten. Auch der Messaufbau selbst (bottom oder top gate, Kanallänge  $L$  und Kanalbreite  $W$ ), die Dicke des Isolators, sowie die Reinheit aller Materialien spielt eine wesentliche Rolle. Tabelle 6 fasst eine Auswahl an dielektrischen Daten zu PMMA und vernetzten Polymerisolatoren zusammen. Tabelle 7 gibt einen Überblick über OFET-Charakteristika, wobei sich auch diese ebenfalls auf PMMA sowie vernetzte Polymerdielektrika konzentriert.

Anhand der Daten wird deutlich, dass unvernetzte Polymere wie PMMA, sofern Angaben zur Durchbruchspannung zu finden sind, deutlich schlechtere Werte zeigen, als es für vernetzte Polymere der Fall ist. PARK et al.<sup>[109]</sup> publizierten Durchbruchfeldstärken für PMMA von 0.3-1.1 MV/cm (Goldelektroden), während die Werte für vernetzte Polymere bei bis zu  $> 7$  MV/cm liegen. NOH et al.<sup>[53]</sup> konnten die Durchbruchfeldstärke PMMA durch Vernetzung auf über 3 MV/cm steigern. Diese Daten machen die Notwendigkeit geeigneter Vernetzungsstrategien offensichtlich. Zusätzlich können die Filmdicken der dielektrischen Schichten stark reduziert werden. Bei Einsatz von unvernetztem PMMA als Dielektrikum in OFETs sind in der Regel Schichtdicken von mehreren hundert Nanometern nötig, um funktionstüchtige Bauteile zu erhalten. Die Schichten vernetzbarer Polymerdielektrika können deutlich dünner fabriziert werden, was neben der Materialersparnis auch zu höheren Kapazitäten führt.

Bei Betrachtung der Ladungsträgermobilitäten und der  $I_{on}/I_{off}$ -Verhältnisse wird ebenfalls ersichtlich, dass vernetzte Dielektrika zu gesteigerten Werten führen. Betragen  $\mu$  und  $I_{on}/I_{off}$  bei PMMA/Pentacen etwa 0.01-0.24 cm<sup>2</sup>/Vs und  $10^2$ - $10^4$ , so liegen die Werte dieser beiden Größen für vernetzte Proben in Größenordnungen von 0.08-1.10 cm<sup>2</sup>/Vs und  $10^4$ - $10^7$ . Der Vergleich dieser Werte ist aus bereits diskutierten Gründen jedoch kritisch zu betrachten. Bei den vernetzbaren Proben handelt es sich um verschiedene (Co)Polymere mit unterschiedlicher chemischer Struktur (verschiedene funktionelle Gruppen), welche sich in Folge der Vernetzungsreaktionen zusätzlich ändert, und den Halbleiter auf verschiedene Weise hinsichtlich Morphologie und elektrischen Eigenschaften beeinflussen kann.

Eine geeignete Vergleichsgruppe ist die Reihe PA, PA170, PA200 und PA230 von XU et al.<sup>[115]</sup>. Hier sind alle Faktoren konstant gehalten. Lediglich das Dielektrikum ist nativ oder bei verschiedenen Temperaturen thermisch vernetzt worden. Es wird deutlich, dass die Vernetzung die OFET-Daten verbessert. Bei Einsatz vernetzter Schichten liegen die Ladungsträgermobilitäten bei 0.37-0.60 cm<sup>2</sup>/Vs, die  $I_{on}/I_{off}$ -Verhältnisse bei  $10^4$ - $10^5$  und die Schwellenspannungen ( $U_{th}$ ) bei 0.17-1.41 V, während sie bei unbehandeltem PA 0.32 cm<sup>2</sup>/Vs,  $10^3$  und 1.92 V betragen. Die Durchbruchspannung liegt bei einem sehr großen Wert von über 7 MV/cm, während sie für PA nicht angegeben ist.

Die Tabellen verdeutlichen die Komplexität dieser Thematik, die Vielzahl an Einflussfaktoren sowie die sich daraus ergebenden Schwierigkeiten beim Vergleich bestehender Daten.

Tabelle 6: Literaturauswahl dielektrischer Eigenschaften von PMMA (unvernetzt) und von vernetzten Polymeren.

Dielektrikum	CL	$d$ [nm]	$C_i$ [nF/cm²]	$k$	$\tan \delta$	$E_{BD}$ [MV/cm]	Aufbau (MIM/MIS)	Ref.
<i>i</i> -PMMA	-	570	3.9	2.5		1.1	p <sup>+</sup> -Si/PMMA/Au	[109] 2007
<i>s</i> -PMMA		600	4.3	2.9		0.6		
<i>a</i> -PMMA		600	4.1	2.8		0.3		
PMMA	-	560	5.06	3.2, 1 kHz			-	[72] 2008
PMMA	-	≈ 500	≈ 6.2				-	[48] 2011
PMMA	-	≈ 450	≈ 17, 100 kHz				Au/P(NDI2OD-T2)/PMMA/Al	[15] 2012
SiO <sub>2</sub>	-	200	17.25				-	[41] 2012
SiO <sub>2</sub> /PMMA	-	200/30	12.25					
CPVP-C <sub>6</sub>	ja	18	300	6.1, 10 kHz	< 0.1, 10 kHz	3-6	ITO/CPVP-C <sub>6</sub> /Au	[112] 2005
CPS-C <sub>6</sub>		10	218	2.5, 10 kHz	< 0.1, 10 kHz	3-6	n <sup>+</sup> -Si/CPS-C <sub>6</sub> /Au	
PVA	ja	9	326, 1 MHz			≈ 7	n-Si/PVA/Au	[113] 2006
PVP-EGOAc	ja	130	40, 10 kHz			≈ 6	p <sup>+</sup> -Si/PVP-EGOAc/Au	[49] 2008
		305	18, 10 kHz					
		125-135	44, 10 kHz					
PVCN	ja	530	5.62, 20 Hz	3.37/3.18, 20 Hz/1 MHz		> 2	Ti/PVCN/Au	[114] 2008
CPMMA-C <sub>6</sub>	ja	30	103.3, 10 kHz			> 3	Au/CPMMA-C <sub>6</sub> /F8T2/Au	[53] 2009
PA	-		20.1 pF	4.39, 1 MHz			n <sup>+</sup> -Si/Isolator/Au p <sup>+</sup> -Si/Isolator/Au	[115] 2010
PA170	ja, 170 °C		16.2 pF	3.27, 1 MHz				
PA200	ja, 200 °C		15.2 pF	3.05, 1 MHz				
PA230	ja, 230 °C		14.5 pF	2.88, 1 MHz				

**Vernetzungsmethoden siehe Kapitel 2.3.3**

CPVP-C<sub>6</sub>, CPS-C<sub>6</sub> und CPMMA-C<sub>6</sub>: cross-linked PVP, PS oder PMMA, Vernetzung mit 1,6-Bis(trichlorsilyl)hexan (C<sub>6</sub>), siehe FACCHETTI et al. [11,49,112] und NOH et al. [53].

PA, PA170, PA200, PA230: „Polyacrylat“-Copolymer, unvernetzt sowie bei 170 °C, 200 °C und 230 °C vernetzt, siehe XU et al. [115].

PVA: Polyvinylalkohol vernetzt mit Ammoniumbichromat mittels UV-Strahlung, siehe Y. JANG et al. [113].

PVCN: Poly(vinylcinnamat), vernetzt mittels UV-Strahlung, siehe J. JANG et al. [114].

PVP-EGOAc: PVP vernetzt mit Bis(3-triacetoxysilylpropyl)ethylenether (EGOAc), siehe KIM et al. [49].

Tabelle 7: Literatúrauswahl zu OFET-Charakteristika mit PMMA (unvernetzt) bzw. vernetzten Polymeren als Gate-Dielektrika.

Dielektrikum	CL	d [nm]	Halbleiter	OFET- Aufbau	Substrat	Elektroden	L/W [μm/mm]	μ [cm <sup>2</sup> /(Vs)]	I <sub>on</sub> /I <sub>off</sub>	U <sub>th</sub> [V]	I <sub>leakage</sub> [nA/mm <sup>2</sup> ]	Ref.
PMMA	-	500-800	F8T2	TG/BC	Glas, Polyester, dotiertes Si	Au bzw. Pt/Pd (S/D), Au bzw. Al (G)	40-120/ 1-36	3.3·10 <sup>-4</sup>				[12,139] 2003 2004
			PTAA1					4.9·10 <sup>-4</sup>				
			PTAA2					5.5·10 <sup>-4</sup>				
			P3HT (rr)					7·10 <sup>-3</sup>				
PS-Derivat/ PMMA-Blend	-	300-500	P3HT (rr)	TG/BC	PET	Au (S/D/G)		0.045-0.05				[45] 2003
PMMA	-	700	Pentacen	BG/TC	Si	Au (S/D), Cr (G)	120/0.6	0.01		-15		[140] 2004
PMMA	-	945	Pentacen	BG/TC	Glas	Au (S/D), ITO (G)	50/2	0.045	10 <sup>2</sup>	-27.5		[141] 2005
i-PMMA	-	570	Pentacen	BG/TC	p <sup>+</sup> -Si	NiO <sub>x</sub> (S/D), p <sup>+</sup> -Si (G)	90/0.5	0.042	< 10 <sup>3</sup>	-10		[109] 2007
PMMA	-	300	Pentacen	BG/TC	n <sup>+</sup> -Si	Au (S/D/G)	50/1	0.241	≈ 10 <sup>4</sup>	-6.3		[71] 2007
PMMA	-	560	Pentacen	BG/TC	Glas	Au (S/D), ITO (G)	200/2	0.153	6.6·10 <sup>4</sup>	-7.03		[72] 2008
PMMA	-	600-900	P(NDI2OD-T2)	TG/BC	Glas	Au (S/D/G)	25-75/ 0.5-1.5	0.1-0.45	10 <sup>6</sup> -10 <sup>7</sup>	5-10		[44] 2009
					PET			0.1-0.25	10 <sup>6</sup> -10 <sup>8</sup>	10-20		
PMMA	-	≈ 500	P3HT (rr)	TG/BC	Glas, PEN	Au/Ni (S/D), Al (G)	2-20/1	0.06-0.1	5·10 <sup>2</sup> -10 <sup>5</sup>	30 - -26		[48] 2011
PMMA	-	≈ 450	P(NDI2OD-T2), p	TG/BC	Glas	Au/Ni (S/D), Al (G)	20/1	5·10 <sup>-3</sup>		-34.5		[15] 2012
			P(NDI2OD-T2), n					0.26		7.5		
SiO <sub>2</sub>	-	200	PTCDI-C8	BG/TC	n <sup>+</sup> -Si	Au (S/D), Al (G)	200/0.5	0.044	10 <sup>4</sup>	41		[41] 2012
SiO <sub>2</sub> /PMMA	-	200/30						0.22-0.36	10 <sup>5</sup>	25-30		
CPVP-C <sub>6</sub>	ja	18	Pentacen	BG/TC	n <sup>+</sup> -Si	Au (S/D), n <sup>+</sup> -Si (G)	100/5	0.10	≈ 10 <sup>4</sup>	-1.8	0.1-1 (2 MV/cm)	[112] 2005
			P3HT					4·10 <sup>-3</sup>	100	1.2		
CPS-C <sub>6</sub>		10	Pentacen					0.08	≈ 10 <sup>4</sup>	-2.0		
PVA	ja	9	Pentacen	BG/TC	n <sup>+</sup> -Si	Au (S/D), n <sup>+</sup> -Si (G)	70/0.7	1.10	10 <sup>6</sup>	-0.98	0.7 (1 MV/cm)	[113] 2006



PVP-EGOAc	ja	130	Pentacen	BG/TC	n <sup>+</sup> -Si	Au (S/D), n <sup>+</sup> -Si (G)	100/0.5	0.34	10 <sup>6</sup>		≈ 1 (2 MV/cm)	[49] 2008
			DFHCO-4T				100/1	0.43	10 <sup>6</sup>			
		305	Pentacen				100/0.5	0.49	10 <sup>7</sup>			
			DFHCO-4T				100/1	0.52	10 <sup>5</sup>			
		125-135	Pentacen		Al/PEN	Au (S/D), Al (G)	100/0.5	0.34	10 <sup>5</sup>		≈ 10 (2 MV/cm)	
PVCN	ja	530	Pentacen	BG/TC	Glas	Au (S/D), Ti (G)	150/1.5	0.51	10 <sup>6</sup>			[114] 2008
CPMMA-C <sub>6</sub>	ja	30	F8T2	TG/BC	Glas	Au (S/D) Au, Al, PEDOT:PSS (G)	20/1	1·10 <sup>-3</sup> -5·10 <sup>-3</sup>		0 - -2	10-100 (2 MV/cm)	[53] 2009
			10/1				8·10 <sup>-3</sup> -0.015	≈ 10 <sup>4</sup>	1 - -2			
			5/1				7·10 <sup>-3</sup> -0.01	≈ 10 <sup>4</sup>	0 - -3			
			5/1				0.1-0.2	> 10 <sup>4</sup>	-1 - -4			
PA	-		Pentacen	BG/TC	n <sup>+</sup> -Si	Au (S/D), n <sup>+</sup> -Si (G)	150/1.5	0.32	5·10 <sup>3</sup>	1.92		[115] 2010
PA170	ja 170 °C							0.37	10 <sup>4</sup>	1.41		
PA200	ja 200 °C							0.56	6·10 <sup>4</sup>	0.28		
PA230	ja 230 °C							0.60	10 <sup>5</sup>	0.17		

BG: bottom gate, TG: top gate, BC: bottom contact, TC: top contact, S: source, D: drain, G: gate

*L*: channel length (Kanallänge), *W*: channel width (Kanalbreite),  $\mu$  Ladungsträgermobilität,  $U_{th}$ : threshold voltage (Schwellenspannung)

### Vernetzungsmethoden siehe Kapitel 2.3.3

CPVP-C<sub>6</sub>, CPS-C<sub>6</sub> und CPMMA-C<sub>6</sub>: cross-linked PVP, PS oder PMMA, Vernetzung mit 1,6-Bis(trichlorsilyl)hexan (C<sub>6</sub>), siehe FACCHETTI et al. [11,49,112] und NOH et al. [53].

PA, PA170, PA200, PA230: „Polyacrylat“-Copolymer, unvernetzt sowie bei 170 °C, 200 °C und 230 °C vernetzt, siehe XU et al. [115].

PVA: Polyvinylalkohol vernetzt mit Ammoniumbichromat mittels UV-Strahlung, siehe Y. JANG et al. [113].

PVCN: Poly(vinylcinnamat), vernetzt mittels UV-Strahlung, siehe J. JANG et al. [114].

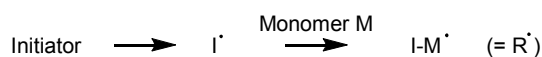
PVP-EGOAc: PVP vernetzt mit Bis(3-triacetoxysilylpropyl)ethylenether (EGOAc), siehe KIM et al. [49].

## 2.5 Freie radikalische und RAFT-Copolymerisation

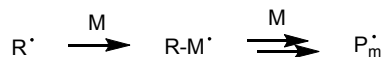
Die Wahl zur Polymerisation der in dieser Arbeit ausgewählten Methacrylat-Comonomere fiel auf die freie radikalische Polymerisation (FRP) sowie die RAFT-Polymerisation (reversible addition-fragmentation chain transfer). Vorteil dieser Methoden ist, dass sie ohne Zusatz von Katalysatoren bzw. Salzen durchgeführt werden können, anders als beispielsweise die ATRP (atom transfer radical polymerization), bei der Cu(I)-Salze zum Einsatz kommen und Cu(II)-Salze entstehen. Somit kann gewährleistet werden, dass im Polymer keine Störfaktoren wie Ionen zurückbleiben, was von entscheidender Bedeutung für die isolierenden und dielektrischen Eigenschaften des Isolators ist.

Mechanistisch finden bei der FRP zunächst die Initiation (Initiatorzerfall und Kettenstart), anschließend die Propagation (Kettenwachstum) und schließlich die Termination (Kettenabbruch) durch Rekombination und/oder Disproportionierung statt. Näheres zu den mechanistischen Aspekten findet sich in zahlreicher einschlägiger Literatur<sup>[142-144]</sup>. Bei der RAFT-Polymerisation handelt es sich im Gegensatz zur FRP um eine kontrolliert radikalische Polymerisation, die sich aufgrund reversibler Kettenübertragungsreaktionen über das RAFT-Agenz durch eine kontrollierte Propagation auszeichnet (Gleichgewicht zwischen aktiven und nicht aktiven Polymerkettenenden)<sup>[145-147]</sup>. Es besteht hierbei, anders als bei der FRP, im Idealfall ein linearer Zusammenhang zwischen der zahlenmittleren Molmasse und dem Monomerumsatz<sup>[148]</sup>. Bei der FRP besteht dieser Zusammenhang nicht. Eine verhältnismäßig stärkere Zunahme der Molmasse ist bereits bei niedrigen Umsätzen zu erwarten. Die Mechanismen beider Methoden sind in Abbildung 26 und Abbildung 27 noch einmal kurz dargestellt.

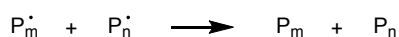
### Initiation (Initiatorzerfall & Startreaktion)



### Propagation (Kettenwachstum)

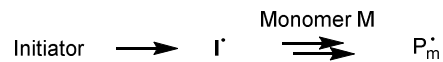
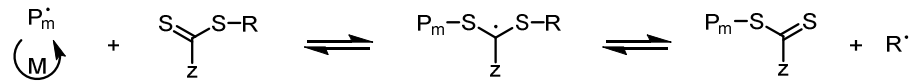
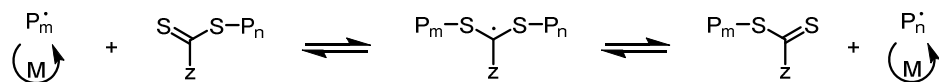


### Termination (Rekombination & Disproportionierung)



auch Transfer (Kettenübertragung) möglich

**Abbildung 26: Mechanismus der Freien Radikalischen Polymerisation**<sup>[142-144]</sup>.

Initiation (und Kettenwachstum)Reversibler KettentransferReinitiation/KettenwachstumHauptgleichgewichtAbbruchreaktion**Abbildung 27: Mechanismus der RAFT-Polymerisation** <sup>[145-147]</sup>.

Typische Faktoren, die das Ergebnis einer radikalischen Polymerisation in hohem Maße bestimmen, sind das Lösungsmittel, Wahl und Konzentration des Initiators, die Temperatur sowie die Monomerkonzentration. Bei der Wahl des Lösungsmittels ist entscheidend, dass neben den Ausgangsmaterialien auch die wachsenden Polymerketten löslich sind. Andernfalls begrenzt dies die maximal mögliche Molmasse, da das Polymer ab einer bestimmten Kettenlänge auszufallen beginnt (Fällungspolymerisation). Typische Initiatoren sind Azoverbindungen wie das Azo-bis-(isobutyronitril) oder Peroxoverbindungen wie das Benzoylperoxid. Abhängig von der Anzahl der sich bildenden Initiatorradikale wird das Wachstum entsprechend vieler Polymerketten gestartet. Höhere Initiatorkonzentrationen beziehungsweise Bedingungen, die einen erhöhten Initiatorzerfall bedingen (höhere Temperatur), führen zu kürzeren Ketten und niedrigeren Molmassen.

Für die FRP zweier Comonomere liegt die bekannte Copolymerisationsgleichung mit den Copolymerisationsparametern  $r_1$  und  $r_2$  nach MAYO und LEWIS <sup>[149]</sup> zu Grunde (Gleichung 15). Folgende Anlagerungen während der Propagation sind möglich:



$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 \cdot [M]_1 + [M]_2}{r_2 \cdot [M]_2 + [M]_1}$$

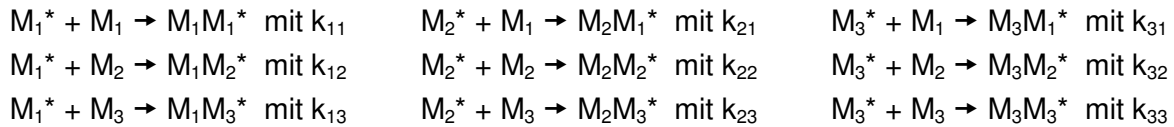
Gleichung 15

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Gleichung 16

Gleichung 17

Für Copolymere bestehend aus mehr als zwei Comonomeren erweitert sich diese vergleichsweise einfache Gleichung entsprechend um die Zahl zusätzlicher Comonomere und wird somit deutlich komplexer. In der vorliegenden Arbeit trifft dies auf die Terpolymere zu, die neben Methylmethacrylat und vernetzbaren Methacrylaten zusätzlich zur Selbstorganisation fähige Comonomere enthalten. Daraus ergeben sich folgende Anlagerungsmöglichkeiten während der Propagation:



Die theoretischen kinetischen Grundlagen und Gleichungen für ein solches Terpolymer-System sowie für Systeme mit n Comonomeren sind in einer Abhandlung von SHARMA <sup>[150]</sup> oder in „Makromoleküle“ von ELIAS <sup>[142]</sup> ausführlich dargelegt.

Neben zahlreichen experimentellen Methoden zur Ermittlung von *r*-Parametern mittels kinetischen Untersuchungen <sup>[151-154]</sup>, gibt es auch eine Möglichkeit zur Berechnung der *r*-Parameter anhand tabellarischer Werte. Diese liefert das *Q-e*-Schema von ALFREY und PRICE <sup>[155]</sup>, welchem Gleichung 18 zu Grunde liegt. *Q* ist hierbei ein Maß für die Reaktivität des Monomers mit Bezug zur Radikalstabilisierung (Resonanzeffekt). *e* beinhaltet den Einfluss der Polarität auf die Copolymerisation (Polaritätseffekt).

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot e^{-e_1(e_1-e_2)}$$

Gleichung 18

Eine Auflistung von *Q*- und *e*-Werten ist im Polymer Handbook zu finden <sup>[81]</sup>. In der vorliegenden Arbeit findet das *Q-e*-Schema unter 4.1.2 Anwendung zur Abschätzung darüber, ob die hergestellten Copolymeren eine statistisch verteilte Abfolge der enthaltenen Comonomere aufweisen.

## **Experimenteller Teil**

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 8: Übersicht über verwendete Chemikalien (Name, Reinheit, Anbieter).

Chemikalie (Reinheit)	Anbieter
Aceton (> 99.8%)	Fisher Scientific
Azobis(isobutyronitril), AIBN ( $\geq 98\%$ ) <sup>*1</sup>	Sigma Aldrich
Aluminiumoxid (aktiviert, neutral)	Sigma Aldrich
Barium (99.99%)	Sigma Aldrich
Bariumtitanat ( $\geq 99\%$ )	Sigma Aldrich
Benzen (99.8%, anhydrous)	Sigma Aldrich
Benzylalkohol (99.8%, anhydrous)	Sigma Aldrich
1,6-Bis(trichlorosilyl)hexane, BTCS (97%)	Sigma Aldrich
1,3-Bis(trifluormethyl)benzen, BFMB (98%)	ABCR
2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen (97%)	TCI
Butylacetat, ButAc ( $\geq 99.5\%$ )	Sigma Aldrich
Fulleren C60 (zweimal sublimiert) (> 99%)	CreaPhys
Calciumhydrid (93%)	Acros Organics
Chloroform, stabilisiert mit Amylen (> 99.8%)	Fisher Scientific
Chloroform, stabilisiert mit Ethanol (99+%)	Acros Organics
$\omega$ -Chlorethanol, ClEtOH (99%)	Sigma Aldrich
$\omega$ -Chlorhexanol, ClHexOH (97%)	Alfa Aesar
$\omega$ -Chloroctanol, ClOctOH (98%)	Sigma Aldrich
2-Cyano-2-propylbenzodithioat, CPBDT (> 97%)	Sigma Aldrich
2-Cyano-2-propyldodecyltrithiocarbonat, CPDTC (97%)	Sigma Aldrich
9-Decen-1-ol (99%)	Acros Organics
Dichlormethan, DCM (99+%)	Acros Organics
Diethylether	VWR Chemicals
Diisopropylazodicarboxylat, DIAD (40% in Toluol)	TCI
N,N-Dimethylformamid, DMF (99.8%, anhydrous)	Sigma Aldrich
Essigsäure (100%)	Merck
Ethanol, EtOH (absolut)	VWR Chemicals
Ethylacetat, EtAc (> 99.8%)	Fisher Scientific
4'-Hydroxy-4-biphenylcarbonitril, HBCN (97%)	Sigma Aldrich
4'-Hydroxy-4-biphenylcarbonitril, HBCN (99%)	Alfa Aesar
n-Hexan ( $\geq 98.5\%$ )	Merck
4-Hydroxybenzophenon, 4HBP (98+%)	Acros Organics
iso-Propanol (> 99.8%)	Fisher Scientific
Kaliumcarbonat ( $\geq 99\%$ )	Sigma Aldrich
Kieselgel (Silica Gel 60)	Sigma Aldrich

Kaliumhydroxid ( $\geq 85\%$ )	Sigma Aldrich
Magnesiumsulfat ( $\geq 98\%$ )	Sigma Aldrich
Methacryloylchlorid, MACI ( $\geq 97\%$ )	Sigma Aldrich
Methacryloylchlorid, MACI (97%)	Alfa Aesar
Methanol, MeOH (99+%)	Acros Organics
2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]essigsäure, MEEAA	Sigma Aldrich
(2-{2-[2-Methoxyethoxy]ethoxy}ethyl)phosphorsäure, MEEPA ( $\geq 95\%$ )	Sikémia
Methylethylketon, MEK (99+%)	ABCR
Methylmethacrylat, MMA (99%)	Sigma Aldrich
Natriumchlorid ( $\geq 99.8\%$ )	Sigma Aldrich
Natriumhydrogencarbonat (99.5%)	Acros Organics
Natriumazid (99%)	Acros Organics
Natriumhydroxid ( $\geq 98\%$ )	Sigma Aldrich
Natriumsulfat ( $\geq 99\%$ , anhydrous)	Sigma Aldrich
Pentacen (zweimal sublimiert) ( $> 99\%$ )	Lumtec
Perfluordecyliodid (99%)	ABCR
Polymethylmethacrylat, mr-I PMMA 35K Verdünnung ma-T	micro resist
Propargylmethacrylat, PgMA (98% $\%$ )	Alfa Aesar
Propylenglycolmonomethyletheracetat, PGMEA ( $\geq 99.5\%$ )	Sigma Aldrich
Salzsäure (37%)	Merck
Tetra-n-butylammoniumfluorid, TBAF, 1 M in THF	Sigma Aldrich
Titan(IV)isopropoxid, (99.999%)	Sigma Aldrich
Tri-n-butylzinnhydrid (97%)	Acros Organics
Triphenylphosphin (99%)	Sigma Aldrich
1,3,5-Tris(brommethyl)benzen, TBMB (97%)	Sigma Aldrich
Triethylamin, TEA ( $\geq 99.5\%$ ) <sup>*2</sup>	Sigma Aldrich
Tetrahydrofuran, THF (99+%)	Acros Organics
Toluen (99.8%, anhydrous)	Sigma Aldrich
3-(Trimethylsilyl)propargylalkohol, PgOH-TMS (98+%)	Alfa Aesar
Wasserstoffperoxid (30%)	VWR Chemicals

<sup>\*1</sup> Umkristallisation aus Diethylether

<sup>\*2</sup> Kochen unter Rückfluss mit KOH, Destillation, Kochen unter Rückfluss über  $\text{CaH}_2$ , Destillation, Lagerung über Molsieb (0.4 nm) unter Argon

## 3.2 Angewandte Methoden, Verfahren und Geräte

### Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektroskopie erfolgte an einem Bruker DRX 500 NMR Spektrometer (Puls-Spektrometer der Firma Bruker) mit einer Frequenz von 500.13 MHz für  $^1\text{H}$ - und 125.75 MHz für  $^{13}\text{C}$ -Spektren. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm angegeben und beziehen sich auf die Verschiebungen des jeweiligen Lösungsmittels <sup>[156,157]</sup> ( $^1\text{H}$ -NMR:  $\text{CHCl}_3$ :  $\delta = 7.27$  ppm, DMSO:  $\delta = 2.50$  ppm,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta = 5.32$  ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\text{CHCl}_3$ :  $\delta = 77.16$  ppm). Die Kopplungskonstanten  $J$  sind in Hz angegeben. Folgende Abkürzungen wurden zur Beschreibung der Signalformen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, dd = Doppeldublett, ddd = Dublett vom Doppeldublett, t = Triplett, td = Dublett vom Triplett, dt = Triplett vom Dublett, quin = Quintett, m = Multiplett.

Hinweis: Die grünen Ziffern an den Strukturformeln im Kapitel 3.5 sowie im Anhang dienen zur Zuordnung der Signale in den NMR-Spektren der Verbindungen. Sie entsprechen nicht der Nummerierung der Atome zur Namensgebung nach IUPAC.

### Größenausschlusschromatographie (SEC)

Zur Molmassenbestimmung mittels Größenausschlusschromatographie kamen standardmäßig THF sowie für semifluorierte Methacrylat-Copolymere PFP/ $\text{CHCl}_3$  (1:2 v/v) als Elutionsmittel zum Einsatz.

Die SEC mit THF als Elutionsmittel erfolgte an einer modular aufgebauten SEC-Anlage, ausgestattet mit einer HPLC-Pumpe (Serie 1200) und einer Trennsäule PL MIXED-C von Agilent Technologies, einem ETA-2020-Brechungsindex-/Viskositätsdetektor von Bures und einem MiniDAWN-LS-Detektor von Wyatt Technology. Zur Bestimmung der relativen Molmassen wurden PMMA-Standards mit eng verteilten Molmassen verwendet (Agilent Technologies). Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 1.0 ml/min.

Die SEC mit PFP/ $\text{CHCl}_3$  (1:2 v/v) als Elutionsmittel erfolgte an einer modular aufgebauten SEC-Anlage, ausgestattet mit einer HPLC-Pumpe (Serie 1200) und einer Trennsäule PL MiniMIX-D von Agilent Technologies und einem Differential Refraktometer von Knauer. Zur Bestimmung der relativen Molmassen wurden PMMA-Standards mit eng verteilten Molmassen verwendet (Agilent Technologies). Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 0.3 ml/min, die Messtemperatur 45 °C.

### Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die modulierten DSC-Messungen wurden mit einem Wärmestromkalorimeter DSC Q 2000 der Firma TA Instruments (USA) unter Stickstoff im Temperaturbereich von -80 °C bis 150 °C und einer Scanrate von 2 K/min durchgeführt. Die Amplitude betrug  $\pm 0,31$  K, die Periode 40 s. Zur Auswertung der Messdaten diente das Programm V4.5A der Firma TA Instruments.



Ausgewertet wurden die Ergebnisse des zweiten Aufheizens nach Schaffung einer einheitlichen thermischen Vorgeschichte. Die Glasübergangtemperatur  $T_g$  und die Stufenhöhe  $\Delta c_p$  wurden aus dem reversing Wärmestrom-Signal, die Übergangswärmen (Angaben zu Kristallisation und Schmelzen) aus dem totalen Wärmestrom-Signal ermittelt.

### **Thermogravimetrische Analyse (TGA)**

Die thermogravimetrischen Untersuchungen erfolgten an einem TGA Q 5000 der Firma TA Instruments (USA) unter Stickstoff im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 800 °C mit einer Heizrate von 10 K/min.

### **Röntgenbeugung (XRD)**

Röntgenbeugungskurven (Röntgendiffraktogramme) (XRD, WAXS) wurden in Transmission (symmetrisch:  $\omega/2\theta = 1:2$ ) mittels eines 2-Kreisdiffraktometers XRD 3003 T/T der Firma Seifert (Deutschland, heute: GE Sensing & Inspection Technologies GmbH) unter Verwendung eines Punktdetektors (Proportional-Szintillationsdetektor) aufgenommen. Die Wellenlänge der verwendeten monochromatischen Cu-K $\alpha_{1,2}$ -Strahlung betrug  $\lambda \approx 0.1542$  nm (mit Hilfe eines parabolischen Multischichtspiegels). Die Spannung betrug 40 kV, die Stromstärke 30 mA (Generatorparameter). Typische Blendenparameter waren ES = 0.2 mm und DS = 0.3 mm. Gemessen wurde im Step-Scan-Mode mit einer Messzeit von 15 s pro Messpunkt und einer Schrittweite von  $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$ . Die Auswertung der Primärdaten erfolgte mit der Software Analyze. Die Messungen wurden an ungetemperten sowie an getemperten pulverförmigen Proben durchgeführt.

### **Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)**

Die Aufnahme von FT-IR-Spektren erfolgte an einem Vertex 80v Spektrometer der Firma Bruker mit einem DLaTGS-Detektor. Die Anzahl der Scans je Messung betrug 32, mit einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$ , im Messbereich von  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . Die Proben wurden entweder als KBr-Presslinge (1 mg Probe, 400 mg KBr, Subtraktion der KBr-Banden) oder als Schichten auf Siliciumwafern gemessen. Die Polymerfilme wurden mittels Spincoating präpariert. Zur Untersuchung des Vernetzungsverhaltens in dünnen Filmen ( $< 1\text{ }\mu\text{m}$ ) wurde ohne vorherige Basislinienkorrektur sowie ohne Subtraktion der Si/SiO $_2$ -Banden die 2. Ableitung der Spektren mit 15 Glättungspunkten gebildet (Software: Origin). Anschließend wurden die Flächen der Banden der Polymere auf die konstante Fläche der Bande des Siliciumwafers bei circa  $630\text{--}596\text{ cm}^{-1}$  normiert.

Pulvermessungen wurden zum Teil auch an einem Tensor27 der Firma Bruker mittels ATR-FT-IR vorgenommen.

## RAMAN-Spektroskopie

Die RAMAN-Messungen wurden an einem WITEC alpha300R der Firma WITEC GmbH mit CCD-Detektor durchgeführt. Die Wellenlänge des Lasers betrug 532 nm, die Laserleistung 5 mW, die Anzahl der Scans 200, die Integrationszeit 0.5 s und die Auflösung  $3\text{ cm}^{-1}$ . Zur Fokussierung wurde ein Mikroskop (Objektiv mit 20facher Vergrößerung) der Firma Zeiss verwendet. Zur Auswertung diente die Software WITEC Project FOUR. Die Proben wurden entweder als Pulver beziehungsweise Flüssigkeit oder als Schichten auf Siliciumwafern gemessen. Die Polymerfilme wurden mittels Spincoating präpariert.

## Ellipsometrie

Schichtdicken  $d_{\text{Film}}$  sowie Brechungsindizes  $n_D$  wurden mit Hilfe eines Multiwellenlängen-Ellipsometers alpha-SE<sup>®</sup> (J.A. Woollam Co. Inc., Ellipsometry Solutions) bei einem Einfallswinkel von  $65^\circ$  unter Verwendung eines CCD Detektors gemessen und mittels 2-Parameter-Näherung nach Cauchy berechnet (Software CompleteEASE, J.A. Woollam Co. Inc.). Die Proben wurden als Schichten auf Siliciumwafern beziehungsweise auf mit Aluminium (50 nm) beschichteten Siliciumwafern gemessen. Diese wurden mittels Spincoating präpariert.

## Röntgenreflektometrie (XRR)

Die Röntgenreflektometrie wurde an einem 2-Kreisdiffraktometer XRD 3003 T/T der Firma Seifert-FPM (Deutschland, heute: GE Sensing & Inspection Technologies GmbH) unter Verwendung eines Punktdetektors (Proportional-Szintillationsdetektor) sowie monochromatischer  $\text{Cu-K}\alpha_{1,2}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda \approx 0.1542\text{ nm}$  durchgeführt. Die Spannung betrug 40 kV, die Stromstärke 30 mA. Typische Blendenparameter waren  $\text{ES} = 0.05\text{ mm}$  und  $\text{DS} = 0.07\text{ mm}$ . Gemessen wurde im Step-Scan-Mode (symmetrisch:  $\omega/2\theta = 1:2$ ) mit einer Messzeit von 1 s pro Messpunkt, einer Schrittweite von  $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$ , im Messbereich von  $2\theta = 0.1^\circ$ - $5.0^\circ$ . Die Auswertung der Primärdaten erfolgte mit der Software Analyze. Die Proben wurden als Schichten auf Siliciumwafern bzw. auf mit Aluminium (50 nm) beschichteten Siliciumwafern gemessen. Diese wurden mittels Spincoating präpariert.

## Rasterkraftmikroskopie (AFM)

AFM-Messungen wurden an einem Dimension ICON der Firma Bruker-Nano (USA) im peak force tapping mode (PFT) durchgeführt. Zum Einsatz kamen Siliciumnitridsensoren (Cantilever) SCANASYST-AIR der Firma Bruker (USA) (Federkonstante:  $0.4\text{ N/m}$ , Spitzenradius (Tip):  $2\text{ nm}$ ). Die Auswertung erfolgte mit der Software NanoScope Analysis. Die Proben wurden als Schichten auf Siliciumwafern beziehungsweise auf mit Aluminium (50 nm) beschichteten Siliciumwafern gemessen. Diese wurden mittels Spincoating präpariert.

### Kontaktwinkelmessungen (ADSA-P)

Die Bestimmung der Kontaktwinkel (Fortschreit- und Rückzugswinkel) erfolgte dynamisch mittels ADSA-P (Axisymmetric Drop Shape Analysis Profile) mit Hilfe einer am Leibniz-Institutes für Polymerforschung Dresden e.V. speziell entwickelten Konstruktion. Die Proben wurden als Schichten auf Siliciumwafern gemessen (hergestellt mittels Spincoating), welche speziell mit einem für die Messungen notwendigem Loch in der Mitte versehen waren, durch welches die Messflüssigkeit (Wasser) von der Unterseite der Probe über einen Schlauch auf die Oberfläche gegeben wird. Die Messung dauert circa 15 Minuten, wobei das Volumen des Tropfens dynamisch vergrößert und verkleinert wird. Aus den erhaltenen Kurven werden mehrere Messpunkte gewählt (von Probe zu Probe unterschiedlich; hier zwischen 50 und 400 Messpunkte), aus denen ein Mittelwert gebildet wird. Die Berechnung der Oberflächenenergien erfolgte aus den Fortschreitwinkeln unter Verwendung von Gleichung 19.

$$\cos\theta = -1 + 2 \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}} \cdot e^{-\beta \cdot (\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2} \quad \text{Gleichung 19}$$

$\theta$  ist der gemessene Fortschreitwinkel,  $\gamma_{sv}$  (zu ermittelnde Größe) und  $\gamma_{lv}$  (Messgröße) sind die Energien an den Grenzflächen fest-gasförmig und flüssig-gasförmig und  $\beta$  ist ein empirisch ermittelter Durchschnittswert von  $0,0001247 \text{ (m}^2/\text{mJ)}^2$ .<sup>[158]</sup>

### Licht- und Polarisationsmikroskopie

Optische Licht- sowie Polarisationsmikroskopie wurden an einem Axio Imager A1m der Firma Zeiss mittels der Software AxioVision Rel. 4.8 durchgeführt. Lichtmikroskopische Aufnahmen für die Bestimmung gedruckter Elektrodenflächen (Grundsubstrat: Si-Al-Wafer) wurden mit Auflicht und 2.5facher Vergrößerung aufgenommen. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen wurden temperaturabhängig an pulverförmigen Proben aufgenommen, die sich zwischen zwei Glasplättchen befanden (Durchlicht).

### UV/VIS-Spektroskopie

UV-VIS-Spektren wurden an einem SPECORD 210 Plus Spektrometer der Firma Analytik Jena AG aufgenommen (Software: WinASPECT PLUS). Als Lösungsmittel für BPMA und P(MMA/BPMA) kam Chloroform zum Einsatz. Die Konzentrationen lagen zwischen 0.005 und 10 mM (zur Einhaltung des Lambert-Beer'schen Gesetzes).

### Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

SEM-Aufnahmen wurden am Gerät Ultra-55 oder NEON40 der Firma Carl Zeiss Microscopy GmbH (Oberkochen, Deutschland) mit Beschleunigungsspannungen zwischen 1 kV und 10 kV aufgenommen. Als Detektoren kamen ein InLens-, ein SE- (Sekundärelektronen) oder

ein ESB-Detektor (energy and angle selective backscattered electrons) zum Einsatz. Polymer-Nanokomposite wurde als Schichten auf Siliciumwafern untersucht. Diese wurden mittels Spincoating präpariert.

### **Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

TEM-Aufnahmen wurden am Gerät LIBRA 120 der Firma Carl Zeiss Microscopy GmbH (Oberkochen, Deutschland) mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV und einer CCD-Kamera aufgenommen. Als Träger für die untersuchten Proben dienten befilmte Cu-Netzchen mit Kohle-Trägerfilm der Firma PLANO GmbH. Die zu untersuchenden Materialien/Komposite wurden als Lösung/Dispersion auf die Cu-Netzchen gegeben (der Überstand gegebenenfalls mit Filterpapier abgezogen) und bei Raumtemperatur oder 50 °C getrocknet.

### **Inkjet-Druck**

Das Aufbringen von Topelektroden auf dielektrische Schichten in MIM-Setups erfolgte durch Inkjet-Druck in Kooperation am Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik (IHM). Dazu wurde ein Dimatix Material Printer DMP-2800 von Fujifilm verwendet. Die verwendeten Tinten (Precursor-Lösungen) waren PEDOT:PSS-Tinte von Heraeus (Clevios™ P Jet 700 N; Lösungsmittel: Hauptkomponente Wasser, 10-25% Ethanol, 5-10% Diethylenglycol, < 5% DMSO), Silberneodekanoat-Tinte (Ag-Neo) (synthetisiert von Dr. A. TÜRKE, IHM; gesättigte Lösung in Xylen) sowie Silbernanopartikel-Tinte (Ag-NP) von XJET (Dispersion in einer Mischung aus Glycolethern). Die Durchmesser der kreisförmigen Elektrodendots wurden bewusst variiert und betrugen näherungsweise 100 bis 500 µm. Gedruckte PEDOT:PSS-Dots wurden 1 d bei 50 °C unter Vakuum bzw. unter N<sub>2</sub> getrocknet. Ag-Neo-Dots wurden für 30 min bei 180 °C unter N<sub>2</sub> getempert, Ag-NP-Dots für 30 min bei 130 °C unter N<sub>2</sub>.

### **Elektrische Charakterisierungsmethoden**

Die elektrischen Messungen wurden in Kooperation mit dem Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik (IHM) und dem Institut für Angewandte Photophysik (IAPP) durchgeführt. Die Durchbruchspannung wurde definiert als diejenige Spannung, bei der ein Stromfluss von 10 nA gemessen wurde. Die Kapazität wurde teilweise frequenzabhängig von 100 Hz bis 1 MHz, teilweise nur bei einer Frequenz von 1 MHz gemessen. Die für die Berechnung der relativen Permittivität erforderliche Fläche im Falle gedruckter Elektroden wurde mittels optischer Lichtmikroskopie und dem Programm Scandium ermittelt.

#### a) Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik (IHM)

Dielektrische Charakterisierungen in MIM-Setups (Messung  $U_{DB}$  und  $C$  zur Bestimmung von  $E_{BD}$  und  $k$ ) sowie OFET-Messungen erfolgten an einem SUSS PM6 Analytical Probe System von Karl Sussm, mit Source Measurement Units K-2400 und K-6430 von Keithley und einem Agilent/HP 4294A Precision Impedance Analyzer von Hewlett-Packard.

Für die Messung der Durchbruchspannung und der Kapazität wurden MIM-Setups (Metall-Isolator-Metall) präpariert. Als Substrat fungierten hochdotierte Siliciumwafer (von Sievert). Diese wurden am IHM auf der Unter-/Rückseite mit 300 nm Aluminium beschichtet, um eine Rückseitenkontaktierung zu ermöglichen und auf der Oberfläche mit 50 nm Aluminium beschichtet. Die verwendeten MIM-Messstrukturen hatten folgenden Aufbau:

Al/n<sup>+</sup>-Si/Al - gespincoatedes Dielektrikum ( $d \approx 55\text{-}170\text{ nm}$ ) - gedruckte Topelektrode.

#### b) Institut für Angewandte Photophysik (IAPP)

Zur dielektrischen Charakterisierung in MIM-Setups diente mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichtetes Glas als Substrat, auf welchem die Dielektrika durch Spincoating ( $d \approx 300\text{ nm}$ ) aufgetragen und schließlich Topelektroden aus Aluminium durch physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) aufgebracht wurden. Die Probenpräparation erfolgte im Reinraum des IAPP (Spincoater MB SC 200 (MBraun) in einer Glovebox (MBraun)).

Zur OFET-Charakterisierung wurden dotierte Siliciumwafer als Substrate verwendet, die Dielektrika mittels Spincoating aufgetragen ( $d \approx 300\text{ nm}$ ), anschließend Pentacen (30 nm) oder C60 (30 nm) als Halbleiter sowie Goldelektroden (40 nm) gasphasenabgeschieden (PVD, Dampfraten: 0.5 A/s für Pentacen, 0.2 A/s für C60, 0.7 A/s für Gold). Die OFET-Kennlinien wurden mit einem Parameter Analyzer HP 4145B in einer Glovebox (MBraun) unter Stickstoffatmosphäre gemessen. Die Kontaktpads wurden mit Silberleitlack-Dots versehen. Die Messsoftware ist ein am IAPP selbst geschriebenes LabView-Programm.

### **3.3 Präparation dünner Polymerfilme mittels Spincoating**

Zur Herstellung dünner Polymerfilme wurde das Spincoatingverfahren gewählt. Bei dem Spincoater des IPF handelt es sich um einen POLOS MCD200 (SPS-EUROPE B.V.).

Als Substrate zur Charakterisierung dünner Filme mittels XRR, AFM, FT-IR und RAMAN dienten Siliciumwafer ( $1.5 \cdot 2\text{ cm}^2$ ). Zur Bestimmung der Kontaktwinkel mittels ADSA-P wurden Siliciumwafer ( $2 \cdot 2\text{ cm}^2$ ) mit einem Loch in der Mitte verwendet. Zur dielektrischen Charakterisierung in MIM-Setups am IHM kamen mit Aluminium beschichtete (50 nm, 300 nm) dotierte Siliciumwafer (n<sup>+</sup>-Si) zum Einsatz. Am IAPP erfolgte der Aufbau von MIM-Strukturen auf mit ITO beschichteten Glassubstraten, der OFET-Aufbau auf dotierten Siliciumwafern.

Die Reinigung der Substrate erfolgte in der Regel im Ultraschallbad mit bidestilliertem Wasser, Aceton, Isopropanol und Chloroform für je 10-20 min. Anschließend wurden die Substrate im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet. Bei starker Verunreinigung der Oberfläche kam Piranha-Lösung (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3:1 v/v) bei 70 °C (Ultraschallbad) zum Einsatz. Proben, die direkt oder für Messungen am IHM präpariert wurden, wurden zum Teil ohne weitere Reinigungsschritte verwendet (Wafer wie geliefert mit Aluminium besputtert und beschichtet). Die Substrate für

Messungen am IAPP wurden zunächst je 5 min in Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad und anschließend für 10 min im O<sub>2</sub>-Plasma gereinigt.

Die Konzentrationen der zum Spincoating hergestellten Lösungen lagen bei 1-3 ma% (bezogen auf das jeweilige Lösungsmittel). Die Geschwindigkeit betrug zumeist 2000 U/min, mit einer Beschleunigung von 500 (U/min)/s und einer Rotationszeit von 30-60 s. Die verwendeten Lösungsmittel sind direkt den jeweiligen Tabellen im Kapitel „Ergebnisse und Diskussion“ zu entnehmen.

### 3.4 Cross-Linking

#### UV-Vernetzung (UV-CL)

Zu Beginn der Arbeit wurde zum Vernetzen eine UV-Handlampe von Herolab (Carl Roth) verwendet. Die einstellbaren Wellenlängen betrugen 254 nm und 366 nm. Jedoch war eine exakte und reproduzierbare Bestrahlung der Proben in Bezug auf die absolute Strahlendosis mit diesem Gerät schwer kontrollierbar.

Daher wurde für weitere Untersuchungen das Gerät BioLink<sup>TM</sup>-UV-Crosslinker von Peqlab (VWR) mit den Wellenlängen 254 nm oder 365 nm eingesetzt. Hier ist eine gleichmäßige und reproduzierbare Bestrahlung der Proben durch gleichbleibenden Abstand Probe-UV-Quelle von circa 16 cm und durch verspiegelte Innenwände gewährleistet. Des Weiteren kann neben der Bestrahlungszeit auch die absolute Strahlendosis (J/cm<sup>2</sup>), mit der eine Probe bestrahlt werden soll, eingestellt werden.

Bei Mehrfachbeschichtungen wurden die unteren Schichten zunächst jeweils bei der gewählten Wellenlänge vorvernetzt, bevor die nächste aufgebracht wurde.

Die für einen bestimmten Umsatz an zu vernetzenden Gruppen notwendigen Strahlendosen bezogen auf die gewählte Wellenlänge werden in Kapitel 4.2.1 diskutiert.

#### Thermisch induzierte Vernetzung (T-CL)

Zur thermischen Vernetzung der Polymere wurden diese mit einer entsprechenden Menge an TAMB vernetzt, sodass ein äquimolares Verhältnis von C-C-Dreifachbindung zu Azidgruppen vorlag ( $R-C\equiv CH:TAMB = 1:1/3 \rightarrow R-C\equiv CH:R-N_3 = 1:1$ ). Die aus diesen Lösungen hergestellten Polymerfilme wurden anschließend im Trockenschrank unter Argon bei 100 bzw. 130 °C 12-24 h vernetzt. Gegebenenfalls wurde die Vernetzung auf einer Heizplatte in einer Glovebox durchgeführt.

Bei Mehrfachbeschichtungen wurden die unteren Schichten zunächst jeweils bei der gewählten Temperatur für eine kürzere Zeit (meist 1 h) vorvernetzt, bevor die nächste aufgebracht wurde, und nach Auftragen der letzten Schicht wie beschrieben 12-24 h vernetzt.

Beispielrechnung zur Ermittlung der nötigen Stoffmenge an TAMB

P(MMA<sub>85</sub>/PgMA<sub>15</sub>) → MMA:PgMA = 85:15 mol%

$M_{\text{MMA}} = 100.12 \text{ g/mol}$ ,  $M_{\text{PgMA}} = 124.14 \text{ g/mol}$ ,  $M_{\text{TAMB}} = 243.23 \text{ g/mol}$

$$\omega_{\text{PgMA}} = \frac{m_{\text{PgMA}}}{m_{\text{MMA}} + m_{\text{PgMA}}}$$

$$\omega_{\text{PgMA}} = \frac{n_{\text{PgMA}} \cdot M_{\text{PgMA}}}{n_{\text{MMA}} \cdot M_{\text{MMA}} + n_{\text{PgMA}} \cdot M_{\text{PgMA}}}$$

$$\omega_{\text{PgMA}} = \frac{0.15 \cdot 124.14 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0.85 \cdot 100.12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 0.15 \cdot 124 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 100\%$$

$$\underline{\underline{\omega_{\text{PgMA}} = 17.95 \text{ ma\%}}}$$

1 g Polymer enthält somit 179.5 mg PgMA (R-C≡CH), woraus sich eine nötige Stoffmenge an TAMB von 0.482 mmol und somit 117.2 mg ergibt.

Da es sich zur Herstellung der Lösungen zum Teil um sehr kleine Mengen an TAMB handelt, wurde die Dichte von circa 1.26 mg/μl ermittelt und das nötige Volumen an TAMB mittels 10-μl-Pipetten dosiert.

**Hinweis**

Zur Sicherstellung, dass die in dieser Arbeit gezeigten Daten und Ergebnisse auch in zukünftigen Arbeiten noch den korrekten (Labor)Proben zugeordnet werden können, werden die originalen Laborbezeichnungen mitgeführt. Dies betrifft die Ansatznummern der Monomer- und Polymersynthesen sowie die laufenden Nummern der hergestellten dünnen Filme auf Wafern.

## 3.5 Synthesen

### 3.5.1 Monomersynthesen (niedermolekulare Verbindungen)

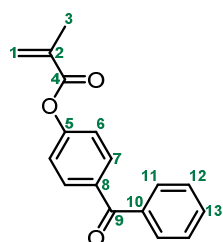
#### 4-Benzoylphenylmethacrylat (BPMA) (AB39)

4-Hydroxybenzophenon (2.003 g, 10.107 mmol, 1 eq) wird in einen Einhalskolben (100 ml) vorgelegt und dreimal sekuriert. Anschließend wird Chloroform (40 ml) zugegeben und unter Eisbadkühlung Triethylamin (1.435 g, 14.181 mmol, 1.40 eq) und Methacryloylchlorid (1.433 g, 13.710 mmol, 1.36 eq) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei 61 °C gerührt, danach abgekühlt, zweimal mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationverdampfer entfernt wurde, wird das Rohprodukt an Kieselgel adsorbiert und mittels Säulenchromatographie gereinigt (n-Hexan/Butylacetat, Gradient von 95:5 auf 90:10). Beim Entfernen des Elutionsmittels am Rotationsverdampfer bleibt eine farblose ölige Flüssigkeit zurück. Diese wird in Methanol aufgenommen, filtriert und das Produkt im zehnfachen Überschuss Wasser gefällt und abgesaugt. Man erhält einen weißen Feststoff.

Ausbeute: 84% (2.266 g, 8.510 mmol) (Literatur: 85% <sup>[159,160]</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 2.10 (t,  $J$  = 1.3 Hz, 3 H, **3**), 5.82 (quin,  $J$  = 1.4 Hz, 1 H, **1**) und 6.40 (quin,  $J$  = 1.0 Hz, 1 H, **1**), 7.27 (dt,  $J$  = 8.5, 2.2 Hz, 2 H, **6**), 7.50 (tt,  $J$  = 7.9, 1.6 Hz, 2 H, **12**), 7.60 (tt,  $J$  = 7.4, 1.3 Hz, 1 H, **13**), 7.79-7.84 (m, 2 H, **7**), 7.88 (dt,  $J$  = 8.8, 2.2 Hz, 2 H, **11**).

<sup>13</sup>C-NMR: (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 18.47 (1 C), 121.72 (2 C), 127.99 (1 C), 128.48 (2 C), 130.10 (2 C), 131.81 (2 C), 132.58 (1 C), 135.18 (1 C), 135.76 (1 C), 137.73 (1 C), 154.39 (1 C), 165.47 (1 C), 195.70 (1 C).



IUPAC:  
4-Benzoylphenylmethacrylat

**Tabelle 9: Veresterung von Methacryloylchlorid mit 4-Hydroxybenzophenon zu 4-Benzoylphenylmethacrylat.**

	Ansatz [mmol]	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
AB01	5.05	1 eq 4HBP, 1.2 eq MACl, 1.14 eq TEA, MEK, 0 °C, 1 h, RT, 1 h, N <sub>2</sub> ; SC	48%
AB04	10.21	1 eq 4HBP, 1.12 eq MACl, 1.05 eq NaOH, H <sub>2</sub> O, RT, 5 h; SC	45%



AB05	10.34	1 eq 4HBP, 1.23 eq MACl, 1.15 eq NaOH, H <sub>2</sub> O, RT, 5 h; SC	50%
AB39	10.11	1 eq 4HBP, 1.36 eq MACl, 1.40 eq TEA, CHCl <sub>3</sub> , 61 °C, 2 h, N <sub>2</sub> ; SC	84%

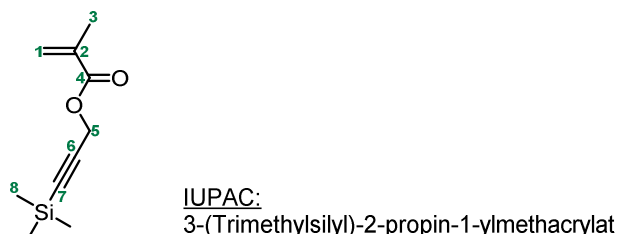
### 3-(Trimethylsilyl)propargylmethacrylat (PgMA-TMS) (AB79)

Ein Schlenkkolben mit Rührfisch und Septum wird dreimal sekuriert und dabei mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt. Anschließend werden 3-(Trimethylsilyl)propargylalkohol (2.032 g, 15.847 mmol, 1 eq), Triethylamin (2.214 g, 21.884 mmol, 1.38 eq) und Diethylether (20 ml) vorgelegt und unter Eisbadkühlung Methacryloylchlorid (2.291 g, 21.937 mmol, 1.38 eq), gelöst in 10 ml Diethylether, innerhalb einer Stunde zugetropft. Das Gemisch wird für 30 min bei 0 °C und weiter über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der Niederschlag abfiltriert, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt, der Rückstand an Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch aufgereinigt (n-Hexan/Diethylether, 99:1). Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 84% (2.622 g, 13.357 mmol) (Literatur: 81% <sup>[161]</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 0.19 (s, 9 H, **8**), 1.97 (s, 3 H, **3**), 4.76 (s, 2 H, **5**), 5.62 (s, 1 H, **1**), 6.18 (s, 1 H, **1**).

<sup>13</sup>C-NMR: (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = -0.15 (3 C), 18.41 (1 C), 53.11 (1 C), 92.09 (1 C), 99.30 (1 C), 126.45 (1 C), 135.94 (1 C), 166.71 (1 C).



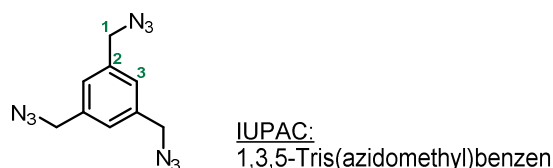
### 1,3,5-Tris(azidomethyl)benzen (TAMB) (AB31)

1,3,5-Tris(bromomethyl)benzen (1.001 g, 2.805 mmol, 1 eq) und Natriumazid (0.547 g, 8.411 mmol, 3.01 eq) werden in einen Einhalskolben (10 ml) vorgelegt und dreimal sekuriert. Anschließend wird *N,N*-Dimethylformamid (5 ml) zugegeben und das Gemisch 40 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Lösung mit Dichlormethan verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und schließlich das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält eine braune Flüssigkeit.

Ausbeute: 100% (0.679 g, 2.791 mmol), (Literatur: 100% <sup>[162]</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 4.41 (s, 6 H, **1**), 7.26 (s, 3 H, **3**).

$^{13}\text{C}$ -NMR: (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 54.45 (3 C), 127.59 (3 C), 137.16 (3 C).



**Tabelle 10: Synthese von 1,3,5-Tris(azidomethyl)benzen (TAMB) aus 1,3,5-Tris(brommethyl)benzen (TBMB) und Natriumazid.**

	Ansatz [mmol]	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
AB31	2.80	1 eq TBMB, 3 eq $\text{NaN}_3$ , DMF, RT, 40 h	100%
AB71	2.80	1 eq TBMB, 3 eq $\text{NaN}_3$ , DMF, RT, 48 h	99%
AB78	2.81	1 eq TBMB, 3 eq $\text{NaN}_3$ , DMF, RT, 48 h	97%
AB102	5.61	1 eq TBMB, 3 eq $\text{NaN}_3$ , DMF, RT, 72 h	99%

### x-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]alkylalkohole (CPPAOH)

*Synthesevorschrift am Beispiel von 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylalkohol (CPPHOH) (AB37)*

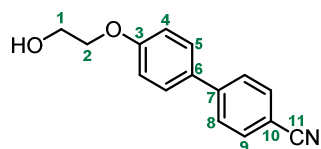
4'-Hydroxy-4-biphenylcarbonitril (3.004 g, 15.385 mmol, 1 eq), Kaliumcarbonat (8.524 g, 61.677 mmol, 4.01 eq) und *N,N*-Dimethylformamid (75 ml) werden in einen Einhalskolben (100 ml) vorgelegt. Anschließend wird  $\omega$ -Chlorhexanol (2.706 g, 19.809 mmol, 1.29 eq) zugetropft und die Reaktionsmischung für 17 h bei 100 °C gerührt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird filtriert, mit Dichlormethan verdünnt, anschließend mit verdünnter Salzsäure, verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen und mittels Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, das Rohprodukt an Kieselgel adsorbiert und mittels Säulenchromatographie gereinigt (n-Hexan/Ethylacetat, Gradient von 80:20 auf 50:50). Man erhält einen weißen Feststoff.

*2-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]ethylalkohol (CPPEOH) (AB30)*

Ausbeute: 87% (2.667 g, 11.145 mmol) (Literatur: 86%<sup>[163]</sup>)

$^1\text{H}$ -NMR: (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 2.12 (t,  $J$  = 6.2 Hz, 1 H, **OH**), 4.01 (q,  $J$  = 4.8, 2 H, **1**), 4.16 (t,  $J$  = 4.6, 2 H, **2**), 7.04 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2 H, **4**), 7.54 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2 H, **5**), 7.64 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2 H, **8/9**), 7.70 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2 H, **8/9**).

$^{13}\text{C}$ -NMR: (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 61.41 (1 C), 69.38 (1 C), 110.27 (1 C), 115.19 (2 C), 119.00 (1 C), 127.14 (2 C), 128.43 (2 C), 132.00 (1 C), 132.57 (2 C), 145.11 (1 C), 159.28 (1 C).



IUPAC:  
4'-(2-Hydroxyethoxy)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitril

**Tabelle 11: Ethersynthese von 2-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]ethylalkohol ausgehend von  $\omega$ -Chlorethanol und 4'-Hydroxy-4-biphenylcarbonitril.**

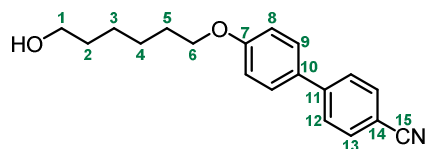
	Ansatz [mmol]	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
AB30	12.81	1 eq HBCN, 1.23 eq ClEtOH, 4.0 eq K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , DMF, 100 °C, 15 h; SC	87%

*6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylalkohol (CPPHOH) (AB37)*

Ausbeute: 95% (4.316 g, 14.611 mmol) (Literatur: 87%<sup>[163]</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.18-1.39 (1 H, **OH**), 1.42-1.58 (m, 4 H, **3&4**), 1.63 (quin,  $J$  = 7.0 Hz, 2 H, **2**), 1.85 (quin,  $J$  = 6.9 Hz, 2 H, **5**), 3.68 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 2 H, **1**), 4.03 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 2 H, **6**), 7.00 (dt,  $J$  = 8.8, 2.4 Hz, 2 H, **8**), 7.53 (dt,  $J$  = 8.8, 2.5 Hz, 2 H, **9**), 7.65 (dt,  $J$  = 8.8, 2.1 Hz, 2 H, **12/13**), 7.70 (dt,  $J$  = 8.5, 1.9 Hz, 2 H, **12/13**).

<sup>13</sup>C-NMR: (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 25.53 (1 C), 25.88 (1 C), 29.19 (1 C), 32.67 (1 C), 62.87 (1 C), 68.03 (1 C), 110.09 (1 C), 115.10 (2 C), 119.07 (1 C), 127.08 (2 C), 128.32 (2 C), 131.35 (1 C), 132.55 (2 C), 145.29 (1 C), 159.77 (1 C).



IUPAC:  
4'-((6-Hydroxyhexyl)oxy)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitril

**Tabelle 12: Ethersynthese von 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylalkohol ausgehend von  $\omega$ -Chlorhexanol und 4'-Hydroxy-4-biphenylcarbonitril.**

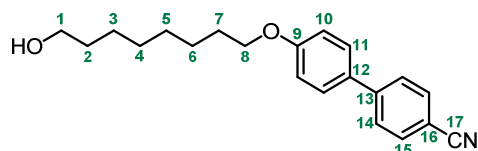
	Ansatz [mmol]	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
AB10	2.57	1 eq HBCN, 1.14 eq ClHexOH, 3.9 eq K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , DMF, 100 °C, 15 h; UK	54%
AB16	5.14	1 eq HBCN, 1.25 eq ClHexOH, 4.0 eq K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , DMF, 100 °C, 13 h; SC	92%
AB37	15.39	1 eq HBCN, 1.29 eq ClHexOH, 4.0 eq K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , DMF, 100 °C, 17 h; SC	95%

*8-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]octylalkohol (CPPOOH) (AB22)*

Ausbeute: 92% (3.062 g, 9.467 mmol) (Literatur: 94%<sup>[163]</sup>)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.20-1.33 (m, 1 H, **OH**), 1.33-1.44 (m, 6 H, **3-5**), 1.50 (quin,  $J$  = 7.4 Hz, 2 H, **6**), 1.59 (quin,  $J$  = 6.9 Hz, 2 H, **2**), 1.82 (quin,  $J$  = 7.1 Hz, 2 H, **7**), 3.66 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 2 H, **1**), 4.02 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 2 H, **8**), 7.00 (dt,  $J$  = 8.8, 2.5 Hz, 2 H, **10**), 7.53 (dt,  $J$  = 8.5, 2.5 Hz, 2 H, **11**), 7.65 (dt,  $J$  = 8.5, 1.7 Hz, 2 H, **14/15**), 7.69 (dt,  $J$  = 8.5, 1.7 Hz, 2 H, **14/15**).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 25.66 (1 C), 25.95 (1 C), 29.18 (1 C), 29.30 (2 C), 32.74 (1 C), 62.99 (1 C), 68.14 (1 C), 110.06 (1 C), 115.10 (2 C), 119.06 (1 C), 127.06 (2 C), 128.29 (2 C), 131.28 (1 C), 132.53 (2 C), 145.29 (1 C), 159.80 (1 C).



**IUPAC:**  
4'-((8-Hydroxyoctyl)oxy)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitril

**Tabelle 13: Ethersynthese von 8-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]octylalkohol ausgehend von  $\omega$ -Chloroctanol und 4'-Hydroxy-4-biphenylcarbonitril.**

	Ansatz [mmol]	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
AB22	10.26	1 eq HBCN, 1.22 eq ClOctOH, 4.0 eq K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , DMF, 100 °C, 14 h; SC	92%

### x-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]alkylmethacrylate (CPPAMA)

*Synthesevorschrift am Beispiel von 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylmethacrylat (CPPHMA) (AB38)*

6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylalkohol (4.012 g, 13.578 mmol, 1 eq) wird in einen Einhalskolben (100 ml) vorgelegt und dreimal sekuriert. Anschließend wird Chloroform (55 ml) zugegeben und unter Eisbadkühlung Triethylamin (1.922 g, 18.990 mmol, 1.40 eq) und Methacryloylchlorid (2.015 g, 19.274 mmol, 1.42 eq) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 4 h bei 61 °C gerührt, danach abgekühlt, zweimal mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt wurde, wird das Rohprodukt an Kieselgel adsorbiert und mittels Säulenchromatographie gereinigt (n-Hexan/Ethylacetat, 75:25). Man erhält einen weißen Feststoff.

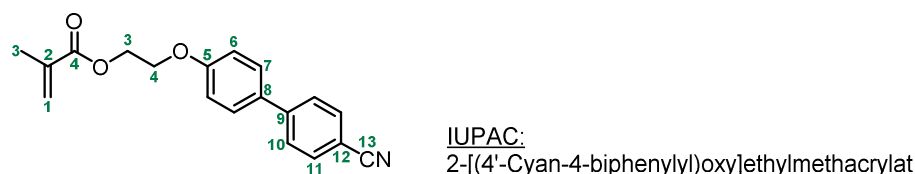
### 2-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]ethylmethacrylat (CPPEMA) (AB32)

**Ausbeute:** 99% (3.294 g, 10.716 mmol)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.97 (t,  $J$  = 1.3, 3 H, **3**), 4.29 (t,  $J$  = 4.9, 2 H, **6**), 4.54 (t,  $J$  = 4.9, 2 H, **5**), 5.61 (quin,  $J$  = 1.6 Hz, 1 H, **1a**), 6.16 (m, 1 H, **1b**), 7.04 (dt,  $J$  = 8.5, 2.5 Hz,

2 H, **8**), 7.55 (dt,  $J = 8.8, 2.5$  Hz, 2 H, **9**), 7.64 (dt,  $J = 8.5, 1.7$  Hz, 2 H, **12/13**), 7.71 (dt,  $J = 8.5, 1.7$  Hz, 2 H, **12/13**).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 18.22 (1 C), 62.89 (1 C), 66.10 (1 C), 110.27 (1 C), 115.28 (2 C), 118.98 (1 C), 126.05 (1 C), 127.12 (2 C), 128.39 (2 C), 132.02 (1 C), 132.55 (2 C), 135.96 (1 C), 145.08 (1 C), 159.18 (1 C), 167.24 (1 C).



**Tabelle 14: Veresterung von 2-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]ethylalkohol mit Methacryloylchlorid zum 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]ethylmethacrylat.**

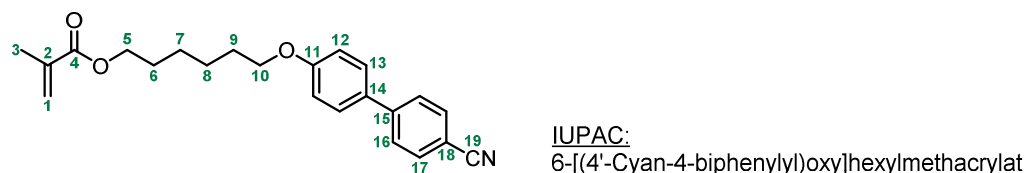
	<b>Ansatz [mmol]</b>	<b>Reaktionsbedingungen</b>	<b>Ausbeute (Reinheit)</b>
AB32	10.87	1 eq CPPEOH, 1.43 eq MACl, 1.43 eq TEA, CHCl <sub>3</sub> , C <sub>CPPEOH</sub> = 0.311 mol/l, 61 °C, 4 h; SC	99% (97%)

*6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylmethacrylat (CPPHMA) (AB38)*

**Ausbeute:** 98% (4.814 g, 13.244 mmol)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.44-1.61 (m, 4 H, **7&8**), 1.74 (quin,  $J = 7.0$  Hz, 2 H, **9**), 1.84 (quin,  $J = 6.9$  Hz, 2 H, **6**), 1.96 (t,  $J = 1.3$  Hz, 3 H, **3**), 4.03 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2 H, **10**), 4.18 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2 H, **5**), 5.56 (quin,  $J = 1.6$  Hz, 1 H, **1a**), 6.09-6.13 (m, 1 H, **1b**), 7.00 (dt,  $J = 8.8, 2.5$  Hz, 2 H, **12**), 7.53 (dt,  $J = 8.8, 2.5$  Hz, 2 H, **13**), 7.65 (dt,  $J = 8.5, 2.1$  Hz, 2 H, **16/17**), 7.70 (dt,  $J = 8.8, 1.7$  Hz, 2 H, **16/17**).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 18.30 (1 C), 25.74 (1 C), 25.79 (1 C), 28.57 (1 C), 29.11 (1 C), 64.60 (1 C), 67.96 (1 C), 110.11 (1 C), 115.10 (2 C), 119.07 (1 C), 125.17 (1 C), 127.08 (2 C), 128.32 (2 C), 131.37 (1 C), 132.55 (2 C), 136.53 (1 C), 145.28 (1 C), 159.75 (1 C), 167.51 (1 C).



**Tabelle 15: Veresterung von 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylalkohol mit Methacryloylchlorid zum 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylmethacrylat.**

	<b>Ansatz [mmol]</b>	<b>Reaktionsbedingungen</b>	<b>Ausbeute</b>
AB15	1.19	1 eq CPPHOH, 1.44+0.68 <sup>1)</sup> eq MACl, 1.47+0.53 <sup>1)</sup> eq TEA, CHCl <sub>3</sub> , C <sub>CPPHOH</sub> = 0.119 mol/l, 61 °C, 20 h; SC	47% 33% Ed.

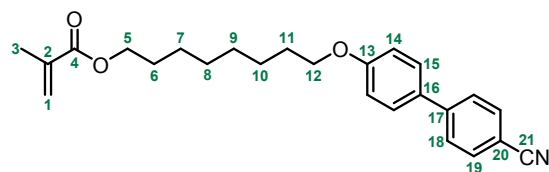
AB17	1.70	1 eq CPPHOH, 1.69 eq MACl, 1.44 eq TEA, CHCl <sub>3</sub> , C <sub>CPPHOH</sub> = 0.243 mol/l, 61 °C, 4.5 h; SC	91%
AB18	3.39	1 eq CPPHOH, 1.43 eq MACl, 1.41 eq TEA, CHCl <sub>3</sub> , C <sub>CPPHOH</sub> = 0.242 mol/l, 61 °C, 1.75 h; SC	84%
AB38	13.58	1 eq CPPHOH, 1.42 eq MACl, 1.40 eq TEA, CHCl <sub>3</sub> , C <sub>CPPHOH</sub> = 0.247 mol/l, 61 °C, 4 h; SC	98%

### 8-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]octylmethacrylat (CPPOMA) (AB24)

Ausbeute: 83% (3.030 g, 7.739 mmol)

<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.33-1.45 (m, 6 H, **8-10**), 1.50 (quin,  $J$  = 7.0 Hz, 2 H, **7**), 1.70 (quin,  $J$  = 6.9 Hz, 2 H, **11**), 1.82 (quin,  $J$  = 7.1 Hz, 2 H, **6**), 1.96 (t,  $J$  = 1.3 Hz, 3 H, **3**), 4.02 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 2 H, **12**), 4.16 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 2 H, **5**), 5.55 (quin,  $J$  = 1.5 Hz, 1 H, **1a**), 6.08-6.12 (m, 1 H, **1b**), 7.00 (dt,  $J$  = 8.8, 2.5 Hz, 2 H, **14**), 7.53 (dt,  $J$  = 8.8, 2.5 Hz, 2 H, **15**), 7.65 (dt,  $J$  = 8.8, 2.1 Hz, 2 H, **18/19**), 7.70 (dt,  $J$  = 8.8, 2.1 Hz, 2 H, **18/19**).

<sup>13</sup>C-NMR: (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 18.30 (1 C), 25.91 (1 C), 25.95 (1 C), 28.60 (1 C), 29.15 (1 C), 29.19 (1 C), 29.23 (1 C), 64.74 (1 C), 68.12 (1 C), 110.10 (1 C), 115.12 (2 C), 119.08 (1 C), 125.11 (1 C), 127.08 (2 C), 128.32 (2 C), 131.32 (1 C), 132.55 (2 C), 136.58 (1 C), 145.31 (1 C), 159.81 (1 C), 167.54 (1 C).



IUPAC:  
8-[(4'-Cyan-4-biphenyl)oxy]octylmethacrylat

**Tabelle 16: Veresterung von 8-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]octylalkohol mit Methacryloylchlorid zum 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]octylmethacrylat.**

	Ansatz [mmol]	Reaktionsbedingungen	Ausbeute (Reinheit)
AB24	9.28	1 eq CPPOOH, 1.41 eq MACl, 1.40 eq TEA, CHCl <sub>3</sub> , C <sub>CPPOOH</sub> = 0.232 mol/l, 61 °C, 3 h; SC	83% (97%)

### Semifluorierter Alkohol sfOH-H10F10 (AB75)

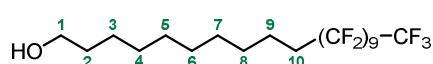
Perfluordecyliodid (11.831 g, 18.315 mmol, 1.18 eq) wird in einem Zweihals- oder Schlenk- kolben vorgelegt und dreimal sekuriert. Anschließend wird 9-Decen-1-ol (2.423 g, 15.506 mmol, 1 eq) über ein Septum zugegeben und das Gemisch im Ölbad auf 75 °C erhitzt, wobei es in Lösung geht. Innerhalb einer Stunde wird nach und nach die erste Portion AIBN (38.4 mg, 0.234 mmol, 0.016 eq) zugegeben und anschließend weitere 5 h gerührt. Aufgrund der starken Sublimation des Perfluordecyliodid muss dieses mittels Heißluftfön immer wieder in das Reaktionsgemisch zurückgeführt werden. Nach Ablauf der Zeit lässt man das Gemisch abkühlen, gibt Toluol (15 ml), die zweite Portion AIBN (26.0 mg, 0.158 mmol, 0.010 eq) und Tri-n-butylzinnhydrid (11.117 g, 38.196 mmol, 2.46 eq (2.09 eq

bezogen auf Perfluordecyliodid)) zu und lässt das Reaktionsgemisch weitere 18 h bei 80 °C reagieren. Zur Aufarbeitung wird das Produkt zunächst in Methanol gefällt (dabei die Reaktionsmischung heiß zugeben, da es sich unter Umständen bei Abkühlen verfestigt) und zwei Tage gerührt. Nachdem das Gemisch über Nacht im Kühlschrank abgekühlt wurde, wird der Niederschlag abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingengt und der sich bildende Niederschlag erneut abgesaugt und gewaschen. Beide Feststofffraktionen werden vereinigt und aus Toluol umkristallisiert, kalt abfiltriert, mit kaltem Toluol gewaschen und bei 50 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält einen weißen Feststoff

**Ausbeute:** 60% (6.283 g, 9.290 mmol) (Literatur: 77% <sup>[164]</sup>)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.19 (s, 1 H, **OH**), 1.25-1.45 (m, 12 H, **3-8**), 1.51-1.65 (m, 4 H, **2, 9**), 1.99-2.13 (m, 2 H, **10**), 3.65 (t,  $J = 6.62$  Hz, 2 H, **1**).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 20.26 (s, 1 C), 25.87 (s, 2 C), 29.25 (s, 2 C), 29.34 (s, 2 C), 29.44 (s, 2 C), 29.52 (s, 2 C), 29.63 (s, 2 C), 30.91 (s, 1 C), 31.09 (s, 1 C), 31.26 (s, 1 C), 32.95 (s, 2 C), 63.23 (s, 2 C).



**IUPAC:**  
11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20,20-Henicosafleuricosan-1-ol

**Tabelle 17: Darstellung des semifluorierten Alkohols Henicosafleuricosanol (sfOH-H10F10).**

	<b>Ansatz [mmol]</b>	<b>Reaktionsbedingungen</b>	<b>Ausbeute</b>
AB49	7.74	a) 1 eq 9-Decen-1-ol, 1 eq Perfluordecyliodid, 0.015 eq AIBN, 80 °C, 5 h → RT; b) 0.010 eq AIBN, 2.12 eq Tri-n-butylzinnhydrid, Toluol, 80 °C, 18 h; Fällung in MeOH, UK aus Toluol	45%
AB75	15.51	a) 1 eq 9-Decen-1-ol, 1.18 eq Perfluordecyliodid, 0.015 eq AIBN, 80 °C, 5 h → RT; b) 0.010 eq AIBN, 2.46 eq Tri-n-butylzinnhydrid, Toluol, 80 °C, 18 h; Fällung in MeOH, UK aus Toluol	60%

### Semifluoriertes Methacrylat sfMA-H10F10

#### klassische Variante (AB55)

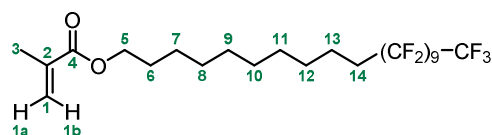
Der semifluorierte Alkohol sfOH-H10F10 (2.503 g, 3.701 mmol, 1 eq) wird in einen Einhals-/Schlenkkolben (250 ml) vorgelegt und dreimal sekuriert. Anschließend wird n-Hexan (100 ml) zugegeben und unter Eisbadkühlung Triethylamin (777.4 mg, 7.683 mmol, 2.08 eq) und Methacryloylchlorid (784.1 mg, 7.501 mmol, 2.03 eq) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 4 h bei 69 °C gerührt, danach abgekühlt, der sich bildende Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und mit Mg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt wurde, wird das Rohprodukt an Kieselgel adsorbiert. Die säulenchromatographische Aufarbeitung (n-Hexan/Ethylacetat, 97:3) lieferte das Zielprodukt in zwei Fraktionen: (1) 603 mg Hauptprodukt mit

97% Reinheit, (2) 1612 mg Mischfraktion mit 87% Hauptprodukt. Daraus ergibt sich eine Gesamtausbeute von 80% mit einer Reinheit von 90%.

Ausbeute: 80% (2.215 g, 2.976 mmol, Reinheit 90%)

<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.14-1.47 (m, 12 H, **7-12**), 1.55-1.75 (2xquin, 4 H, **6**, **13**), 1.95 (s, 3 H, **3**), 1.99-2.13 (m, 2 H, **14**), 4.15 (t,  $J = 6.46$  Hz, 2 H, **5**), 5.55 (s, 1 H, **1a**), 6.10 (s, 1 H, **1b**).

<sup>13</sup>C-NMR: (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 18.43 (s, 2 C), 20.27 (s, 1 C), 26.12 (s, 2 C), 28.78 (s, 2 C), 29.26 (s, 2 C), 29.35 (s, 2 C), 29.43 (s, 2 C), 29.55 (s, 2 C), 30.92 (s, 1 C), 31.09 (s, 1 C), 31.27 (s, 1 C), 64.94 (s, 2 C), 125.19 (s, 2 C), 136.79 (s, 1 C), 167.71 (s, 1 C).



IUPAC:

11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,19,19,20,20-HenicosafLOURICOSYLMETHACRYLATE

**Tabelle 18: Reaktionsbedingungen der Darstellung des semifluorierten Methacrylats sfMA-H10F10.**

	Ansatz [mmol]	Reaktionsbedingungen	Ausbeute (Reinheit)
AB54	1.48	1 eq sfOH, 1.6 eq MACl, 1.8 eq TEA, BFMB, 60 °C, 3 h; UK	63% (78%)
AB55	3.70	1 eq sfOH, 2.1 eq MACl, 2.0 eq TEA, n-Hexan, 69 °C, 4 h; SC	80% (90%)

#### Mitsunobu-Variante (AB77)

Der semifluorierte Alkohol sfOH-H10F10 (502.3 mg, 0.743 mmol, 1 eq), Methacrylsäure (67.4 mg, 0.783 mmol, 1.05 eq) und Triphenylphosphin (195.6 mg, 0.746 mmol, 1.00 eq) werden in einem Schlenkkolben vorgelegt und dreimal sekuriert. Anschließend wird Toluol (7 ml) zugegeben sowie Diisopropylazodicarboxylat (189.2 mg, 0.936 mmol, 1.26 eq) in Form einer 40%igen Lösung in Toluol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird einen Tag bei 50 °C gerührt, anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, das Rohprodukt an Kieselgel adsorbiert und mittels Säulenchromatographie gereinigt (n-Hexan/Ethylacetat, 99:1). Man erhält einen weißen Feststoff.

Ausbeute: 78% (0.433 g, 0.582 mmol)

**Tabelle 19: Darstellung des semifluorierten Methacrylats HenicosafLOURICOSYLMETHACRYLATE (sfMA-H10F10).**

	Ansatz [mmol]	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
AB77	0.74	1 eq sfOH, 1.0 eq Methacrylsäure, 1.0 eq PPh <sub>3</sub> , 1.3 eq DIAD (40 ma%, in Toluol), Toluol, 50 °C, 1 d; SC	78%
AB80	2.99	1 eq sfOH, 1.1 eq Methacrylsäure, 1.1 eq PPh <sub>3</sub> , 1.3 eq DIAD (40 ma%, in Toluol), Toluol, 50 °C, 1 d; SC	41%



AB83	2.98	1 eq sfOH, 1.1 eq Methacrylsäure, 1.1 eq PPh <sub>3</sub> , 1.3 eq DIAD (40 ma%, in Toluol), DMF/Toluol 3:1 v/v, 55 °C, 1 d; SC	43%
------	------	---	-----

### 3.5.2 Radikalische (Co)Polymerisationen

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Polymere wurden in der Regel über freie radikalische Polymerisation synthetisiert. Bei Copolymeren, welche Propargylmethacrylat enthalten, kam die RAFT-Polymerisation zum Einsatz. Im Folgenden werden allgemeine Synthesevorschriften von P(MMA/BPMA) und P(MMA/PgMA) mittels freier radikalischer und RAFT-Polymerisation beschrieben. Detaillierte Angaben bezüglich Reaktionsbedingungen und Ausbeuten aller Copolymere befinden sich in den Tabellen in Kapitel 4.1.2.

#### Freie radikalische Polymerisation

*Synthesevorschrift am Beispiel von Poly(methylmethacrylat/4-benzoylphenylmethacrylat) (P(MMA/BPMA)) (AB94)*

Azobis(isobutyronitril) (193.2 mg, 1.177 mmol, 2.0 mol% bezogen auf Comonomere) und 4-Benzoylphenylmethacrylat (2.348 g, 8.817 mmol, 15 mol% bezogen auf Comonomer) wird in einem ausgeheizten Schlenkcolben mit Magnetrührer und Septum vorgelegt und dreimal sekuriert. Danach werden über das Septum Methylmethacrylat (5.028 g, 50.215 mmol, 85 mol% bezogen auf Comonomer) und Chloroform (11.051 g) zugegeben (40 ma% Monomer, 60 ma% Lösungsmittel). Das Reaktionsgemisch wird durch drei Einfrier-Vakuum-Auftau-Zyklen entgast und anschließend für 6 h bei 60 °C im Ölbad gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird das Gemisch abgekühlt, mit Chloroform verdünnt und im zehnfachen Überschuss Methanol gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mehrfach gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C getrocknet. Zur Aufreinigung wird das Produkt wieder in Chloroform gelöst und die Fällung wiederholt. Man erhält einen weißen Feststoff.

Ausbeute: 95% (7.002 g), P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>)

Molmasse:  $M_n = 52200$  g/mol,  $M_w/M_n = 2.31$

#### RAFT-Polymerisation

*Synthesevorschrift am Beispiel von Poly(methylmethacrylat/propargylmethacrylat) (P(MMA/PgMA)) (AB92)*

Azobis(isobutyronitril) (9.8 mg, 0.060 mmol, 0.1 mol% bezogen auf Comonomere), das RAFT-Agenz 2-Cyano-2-propyldodecyltrithiocarbonat (93.3 mg, 0.270 mmol, 0.45 mol% bezogen auf Comonomere), Methylmethacrylat (5.066 g, 50.596 mmol, 85 mol% bezogen auf Comonomer), Propargylmethacrylat (1.108 g, 8.921 mmol, 15 mol% bezogen auf

Comonomer) und Toluol (14.631 g) werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben mit Magnetrührer und Septum vorgelegt (30 ma% Comonomere, 70 ma% Lösungsmittel). Das Reaktionsgemisch wird durch drei Einfrier-Vakuum-Auftau-Zyklen entgast und anschließend für 24 h bei 70 °C im Ölbad gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird das Gemisch abgekühlt, mit etwas Lösungsmittel verdünnt und im zehnfachen Überschuss Methanol gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mehrfach gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C getrocknet. Zur Aufreinigung wird das Produkt wieder in Chloroform gelöst und die Fällung wiederholt. Man erhält einen gelblichen Feststoff.

Ausbeute: 72% (4.434 g), P(MMA<sub>84</sub>/PgMA<sub>16</sub>)

Molmasse:  $M_n = 33400$  g/mol,  $M_w/M_n = 2.56$

### 3.5.3 Polymeranaloge TMS-Entschützung

*Entschützung von P(MMA<sub>85</sub>/PgMA-TMS<sub>15</sub>) (AB74) zu P(MMA<sub>85</sub>/PgMA<sub>15</sub>) (AB76)*

Das Copolymer P(MMA<sub>85</sub>/PgMA-TMS<sub>15</sub>) (AB74) (1.000 g, Anteil PgMA-TMS: 14.6 mol%  $\triangleq$  25.1 ma%  $\rightarrow$  251.1 mg, 1.279 mmol, 1 eq) und Essigsäure (116.3 mg, 1.937 mmol, 1.51 eq) werden unter N<sub>2</sub> in einem Schlenkkolben vorgelegt und anschließend Tetrahydrofuran (25 ml) zugegeben. Unter Kühlung im Eisbad mit NaCl wird Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung (2 ml 1 M TBAF-Lösung in THF, 2 mmol, 522.9 mg, 1.56 eq) langsam innerhalb von 20 min zugetropft. Dann wird zunächst 30 min bei dieser Temperatur und anschließend 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktionszeit wird das Gemisch über eine kurze Kieselgelsäule filtriert und mit Tetrahydrofuran nachgespült. Zum Schluss wird das Filtratvolumen unter vermindertem Druck reduziert und das Produkt im zehnfachen Überschuss n-Hexan gefällt, abfiltriert, gewaschen und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält einen weißen Feststoff.

Ausbeute: 100% (0.910 g) (Literatur: 96%<sup>[165]</sup>), P(MMA<sub>85</sub>/PgMA<sub>15</sub>)

Molmasse:  $M_n = 35500$  g/mol,  $M_w/M_n = 2.24$

*Entschützung von P(MMA<sub>45</sub>/PgMA-TMS<sub>12</sub>/sfMA-H10F10<sub>43</sub>) zu P(MMA<sub>41</sub>/PgMA<sub>14</sub>/sfMA-H10F10<sub>45</sub>) (AB81 zu AB82)*

Das Copolymer P(MMA<sub>45</sub>/PgMA-TMS<sub>12</sub>/sfMA-H10F10<sub>43</sub>) (AB81) (544.5 mg, Anteil PgMA-TMS: 12.3 mol%  $\triangleq$  6.2 ma%  $\rightarrow$  33.8 mg, 0.172 mmol, 1 eq) und Essigsäure (17.5 mg, 0.291 mmol, 1.69 eq) werden unter N<sub>2</sub> in einem Schlenkrohr vorgelegt und anschließend Tetrahydrofuran (15 ml) zugegeben. Unter Kühlung im Eisbad mit NaCl wird Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung (0.27 ml 1 M TBAF-Lösung in THF, 0.27 mmol, 70.6 mg, 1.57 eq) langsam innerhalb von 20 min zugetropft. Dann wird zunächst 30 min bei dieser Temperatur und anschließend 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der

Reaktionszeit wird das Gemisch über eine kurze Kieselgelsäule filtriert und mit 1,3-Bis(trifluormethyl)benzen nachgespült. Zum Schluss wird das Filtratvolumen unter vermindertem Druck reduziert und das Produkt im zehnfachen Überschuss Methanol gefällt, abfiltriert, gewaschen und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält einen weißen Feststoff.

Ausbeute: 83% (0.443 g), P(MMA<sub>41</sub>/PgMA<sub>14</sub>/sfMA-H10F10<sub>45</sub>)

Molmasse:  $M_n = 27700 \text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 1.98$

### 3.5.4 Methoden zur Synthese von Bariumtitanat-Nanopartikeln

#### Synthese in Anlehnung an die Vorschrift von GUANGNENG et al. <sup>[166]</sup> (AB51)

In einen 250-ml-Einhalskolben wird zunächst Ethanol (5.4 ml, absolut) vorgelegt und TiCl<sub>4</sub> (4.668 g, 0.025 mol, 1 eq) zugetropft. Zu der entstehenden gelben Lösung wird zunächst zweifach destilliertes Wasser (2.7 ml) sowie anschließend eine wässrige BaCl<sub>2</sub>-Lösung zugegeben (5.124 g, 0.025 mol, 1.00 eq, 19 ml H<sub>2</sub>O), wobei sich schlagartig ein weißer Niederschlag bildet. Nach Zugabe einer wässrigen NaOH-Lösung (28.534 g, 0.713 mol, 28.52 eq, 60 ml H<sub>2</sub>O) wird das Reaktionsgemisch 5 h bei 80 °C gerührt. Der weiße Niederschlag wird zentrifugiert, dabei mehrfach mit Wasser und Ethanol gewaschen, und schließlich im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält einen weißen Feststoff.

Ausbeute: 97% (5.581 g, 0.024 mol) (Literatur: keine Angabe <sup>[166]</sup>)

Nachweis: mittels FT-IR und XRD

**Tabelle 20: Synthese von BaTiO<sub>3</sub> ausgehend von TiCl<sub>4</sub> und BaCl<sub>2</sub> nach GUANGNENG et al. <sup>[166]</sup>**

	Ansatz [mmol]	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
AB51	0.40	3.7 eq EtOH, 1 eq TiCl <sub>4</sub> , 6.1 eq H <sub>2</sub> O, 1 eq BaCl <sub>2</sub> (aq.), 30 eq NaOH (aq.), 80 °C, 5 h	97%
AB52	0.50	5.1 eq EtOH, 1 eq TiCl <sub>4</sub> , 6.1 eq H <sub>2</sub> O, 30.0 eq NaOH (aq.), 1 eq BaCl <sub>2</sub> (aq.), 80 °C, 5 h	94%

#### Synthese in Anlehnung an die Vorschrift von NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup> (AB70)

Die im Folgenden beschriebenen Arbeiten werden in der Glovebox durchgeführt. Barium (501.0 mg, 3.648 mmol, 1 eq) wird in Benzylalkohol (10 ml) bei ca. 70 °C gelöst. Wenn alles gelöst und wieder abgekühlt ist, wird Titan(IV)isopropoxid (1047.0 mg, 3.684 mmol, 1.01 eq), gelöst in Benzylalkohol (5 ml), zugetropft und 5 min gerührt. Danach wird das Gemisch in einen Teflonzylinder (45 ml) überführt (mit 5 ml Benzylalkohol nachspülen), dieser in einen Stahlreaktor (Säureaufschlussgefäß von Parr Instrument) gegeben, welcher fest verschraubt und aus der Glovebox ausgeschleust wird. Das Gemisch wird für 72 h bei 200 °C im Trockenschrank zur Reaktion gebracht. Nach dieser Reaktionszeit lässt man auf Raum-

temperatur abkühlen und wäscht den gebildeten Niederschlag mehrfach mit Ethanol und PGMEA (Zentrifugation). Man erhält einen weißen Feststoff.

Ausbeute: 81% (690 mg, 2.959 mmol) (Literatur: 90% <sup>[167]</sup>)

Nachweis: mittels FT-IR und XRD

Bariumtitanat-Nanopartikel, die nach dieser Vorschrift synthetisiert werden, können direkt weiter mit den Liganden 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]essigsäure (MEEAA) und (2-{2-[2-methoxyethoxy]ethoxy}ethyl)phosphorsäure (MEEPA) modifiziert werden.

**Tabelle 21: Synthese von BaTiO<sub>3</sub> ausgehend von Barium und Titan(IV)isopropoxid nach NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup> im ROTH Hochdruck-Laborautoklav.**

	Ansatz [mmol]	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
AB56	2.21	1 eq Ba, 1.1 eq Ti[O <i>i</i> Pr] <sub>4</sub> , Benzylalkohol, 200 °C, 2 d	29%
AB57	4.21	1 eq Ba, 1.1 eq Ti[O <i>i</i> Pr] <sub>4</sub> , Benzylalkohol, 200 °C, 2 d	61%
AB60	4.26	1 eq Ba, 1.0 eq Ti[O <i>i</i> Pr] <sub>4</sub> , Benzylalkohol, 200 °C, 2 d	46%

Reaktionsgefäß: ROTH Hochdruck-Laborautoklav Modell II, in Heizhaube mit Magnetrührwerk.

**Tabelle 22: Synthese von BaTiO<sub>3</sub> ausgehend von Barium und Titan(IV)isopropoxid nach NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup> im Säureaufschlussgefäß von Parr Instrument.**

	Ansatz [mmol]	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
AB70	3.65	1 eq Ba, 1.0 eq Ti[O <i>i</i> Pr] <sub>4</sub> , Benzylalkohol, 200 °C, 3 d	81%
AB72	3.65	1 eq Ba, 1.0 eq Ti[O <i>i</i> Pr] <sub>4</sub> , Benzylalkohol, 200 °C, 3 d	n.b.

n.b.: nicht bestimmt, direkt weiter modifiziert.

Die Reaktion wurde zunächst in einem ROTH Hochdruck-Laborautoklav durchgeführt. Probleme stellten dabei die Kontrolle der Durchmischung, der exakten Innentemperatur sowie das Vermeiden von Kontakt zwischen Reaktionsmischung und Metallwandung des Autoklaven dar. Die Produkte waren gräulich, die maximal erreichte Ausbeute betrug 61%. Weitere Versuche wurden in einem Säureaufschlussgefäß von Parr Instrument mit einsetzbarem Teflonbehälter, welches direkt in einen Trockenschrank gestellt wurde, durchgeführt. Dies führte zu sauberen Produkten in guten Ausbeuten von 81%.

### Synthese in Anlehnung an die Vorschrift von HUANG et al. <sup>[168]</sup> (AB97)

Die im Folgenden beschriebenen Arbeiten werden in der Glovebox durchgeführt. Barium (205.7 mg, 1.498 mmol, 1.0 eq) wird in Ethanol (12.5 ml) bei Raumtemperatur gelöst. Wenn alles gelöst ist, wird Titan(IV)isopropoxid (426.7 mg, 1.501 mmol, 1.0 eq) zugetropft und 5 min gerührt. Anschließend werden ein EtOH/Wasser-Gemisch (12.5 ml, 60:40 v/v) zugegeben und gerührt. Das Gesamtverhältnis von Ethanol zu Wasser beträgt 80:20 v/v (dieses variiert je nach zu erzielender Partikelgröße). Das entstandene Gel wird in einen

Teflonzylinder (45 ml) überführt, dieser in einen Stahlreaktor (Säureaufschlussgefäß von Parr Instrument) gegeben, welcher fest verschraubt und aus der Glovebox ausgeschleust wird. Das Gemisch wird für 72 h bei 200 °C im Trockenschrank zur Reaktion gebracht. Nach Ablauf der Reaktionszeit lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und wäscht den gebildeten Niederschlag mehrfach mit Ethanol und Wasser (Zentrifugation).

Ausbeute: 87% (304 mg, 1.304 mmol) (Literatur:  $\approx$  90%<sup>[168]</sup>)

Nachweis: mittels FT-IR und XRD

Mit Bariumtitanat-Nanopartikel, die nach dieser Vorschrift synthetisiert werden, werden Versuche zur Oberflächenmodifizierung getätigt, bei denen die Partikel zum einen direkt mit den Liganden MEEAA und MEEPA umgesetzt werden, und zum anderen zuvor mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hydroxyliert und anschließend modifiziert werden.

**Tabelle 23: Synthese von BaTiO<sub>3</sub> ausgehend von Barium und Titan(IV)isopropoxid nach HUANG et al.<sup>[168]</sup> im Säureaufschlussgefäß von Parr Instrument.**

	Ansatz [mmol]	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
AB95	2.73	1 eq Ba, 1.0 eq Ti[O/Pr] <sub>4</sub> , EtOH/H <sub>2</sub> O 80/20 v/v, 200 °C, 3 d	n.b.
AB97	1.50	1 eq Ba, 1.0 eq Ti[O/Pr] <sub>4</sub> , EtOH/H <sub>2</sub> O 80/20 v/v, 200 °C, 3 d	87%
AB99	1.49	1 eq Ba, 1.0 eq Ti[O/Pr] <sub>4</sub> , EtOH/H <sub>2</sub> O 80/20 v/v, 200 °C, 3 d	82%
AB100	1.50	1 eq Ba, 1.0 eq Ti[O/Pr] <sub>4</sub> , EtOH/H <sub>2</sub> O 80/20 v/v, 200 °C, 3 d	64%
AB98	1.47	1 eq Ba, 1.0 eq Ti[O/Pr] <sub>4</sub> , EtOH/H <sub>2</sub> O 50/50 v/v, 200 °C, 3 d	99%
AB101	1.49	1 eq Ba, 1.0 eq Ti[O/Pr] <sub>4</sub> , EtOH/H <sub>2</sub> O 50/50 v/v, 200 °C, 3 d	84%

n.b.: nicht bestimmt, direkt weiter modifiziert.

### Hydroxylierung in Anlehnung an die Vorschrift von CHANG et al.<sup>[169,170]</sup> (AB100-1)

BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel (349 mg, 1.498 mmol; synthetisiert nach HUANG et al.<sup>[168]</sup>) werden in wässriger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung (300 ml, 30%ig) dispergiert/gerührt, unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre gesetzt und 6 h bei 110 °C unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden Nanopartikel mehrfach mit zweifach destilliertem Wasser, Ethanol und PGMEA gewaschen.

Die Partikel werden in PGMEA aufgenommen und wie im Folgenden beschrieben weiter modifiziert.

### Modifizierung in Anlehnung an die Vorschrift von TAROATA et al.<sup>[171]</sup> (AB70)

Zur Oberflächenmodifizierung der BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel (synthetisiert nach Niederberger, AB70, Ansatz: 3.648 mmol) werden diese nach erfolgter Synthese und Aufreinigung ungetrocknet mit 5.5 ml einer 3 M Lösung von MEEAA in PGMEA versetzt. Dabei wird die in PGMEA zuvor sonst milchige Dispersion klar. Das Gemisch wird für 20 h über Nacht gerührt, anschließend zentrifugiert, die Nanopartikel im fünffachen Überschuss n-Hexan gefällt,

erneut zentrifugiert, die Partikel wieder in PGMEA aufgenommen (klare Lösung) und diese Prozedur wiederholt. Zum Schluss werden die so modifizierten und gereinigten Partikel in PGMEA aufgenommen und als klare Dispersion gelagert und verarbeitet.

Die Bedingungen zur Modifizierung dieser und größerer Nanopartikel (kommerziell von Sigma Aldrich oder andere Synthesewege) wurden variiert. Neben MEEAA wurden auch MEEPA und MEEACl (2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]essigsäurechlorid) eingesetzt sowie die Partikel teilweise vor der Oberflächenmodifizierung hydroxyliert. Der Unterschied zur oben beschriebenen Vorschrift ist, dass bei größeren Partikeln keine klare Dispersion nach Zugabe der Liganden erfolgte und die Partikel nach der Reaktionszeit zentrifugiert mit mehrfach mit PGMEA gewaschen wurden.

Der Nachweis der Oberflächenmodifizierung erfolgte mittel FT-IR und TGA. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 28 in Kapitel 4.3.1.2 zusammengefasst.

## **Ergebnisse und Diskussion**

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Gegenstand dieser Arbeit war die Synthese vernetzbarer und zum Teil selbstorganisierender Methacrylat-Copolymere sowie die Darstellung entsprechender Monomere. Die Copolymere wurden hinsichtlich UV- und thermischer Vernetzbarkeit untersucht. Des Weiteren standen die Synthese von BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartiklen sowie die Herstellung von Polymer-Nanokompositen zur Erhöhung der relativen Permittivität der dielektrischen Schichten im Fokus. Die Fähigkeit zur Selbstorganisation flüssigkristalliner Seitenketten-Copolymere im Festkörper sowie in dünnen Filmen wurde in Abhängigkeit der Struktur der eingeführten Seitenketten sowie der Copolymerzusammensetzung untersucht. Hintergrund ist die Optimierung der Wechselwirkungen zwischen Dielektrikum und Halbleiter an deren Grenzfläche. Die dielektrischen Eigenschaften der Copolymere wurden im Metall-Isolator-Metall-Setups charakterisiert und ausgewählte Polymere in OFETs eingesetzt und deren elektrische Parameter bestimmt.

### 4.1 Betrachtung der durchgeführten Monomer- und Polymersynthesen

Sämtliche Verbindungen, die in dieser Arbeit synthetisiert wurden, sind anschließend mittels NMR-Spektroskopie überprüft worden (Spektren siehe Anhang). Damit wurde das Vorliegen der jeweiligen Zielverbindung nachgewiesen, sowie die Reinheit bestimmt. Im Falle von Polymersynthesen wurden zusätzlich die molaren Copolymerzusammensetzungen ermittelt. Die Bestimmung der relativen Molmassen und der Molmassenverteilung (Dispersität) erfolgte mittels SEC, wobei gegen PMMA-Standards kalibriert wurde.

#### 4.1.1 Monomersynthesen (niedermolekulare Verbindungen)

Im Folgenden werden die Synthesen für die in dieser Arbeit dargestellten Comonomere diskutiert, welche für die durchzuführenden Copolymerisationen notwendig jedoch nicht kommerziell erhältlich waren. In den Tabellen im experimentellen Teil (Kapitel 3.5.1) sind die einzelnen Reaktionsversuche mit den jeweiligen Bedingungen detailliert aufgeführt. Nebenprodukte sowie verbliebene Reaktanden wurden säulenchromatographisch von den Zielprodukten getrennt, was zu einer hohen Reinheit der Produkte führte.

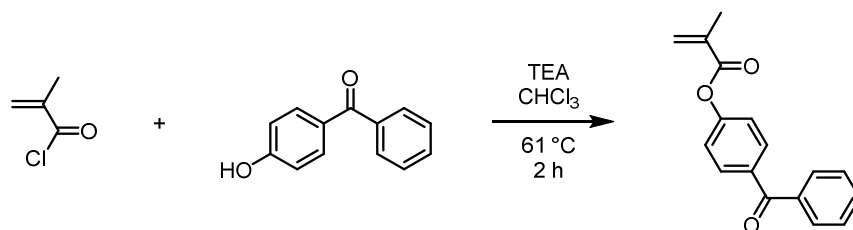
#### 4-Benzoylphenylmethacrylat (BPMA)

Die Abbildung 28 zeigt die Veresterung von Methacryloylchlorid mit 4-Hydroxybenzophenon zu der in dieser Arbeit verwendeten UV-Vernetzerspezies 4-Benzoylphenylmethacrylat.

Reaktionsversuche in Anlehnung an die Vorschrift von VIJAYANAND und NANJUNDAN et al. (AB01) <sup>[159,160]</sup> im organischen Lösungsmittel Methylethylketon lieferten entgegen der Literatursausbeute von 85% nur 48%. Zwar muss bei der Synthese von Methacrylaten darauf



geachtet werden, dass sie nicht bereits während ihrer Synthese thermisch induziert polymerisieren, jedoch waren die hier gewählten Temperaturen von 0-25 °C zu gering.



**Abbildung 28: Synthese von 4-Benzoylphenylmethacrylat ausgehend von Methacryloylchlorid und 4-Hydroxybenzophenon.**

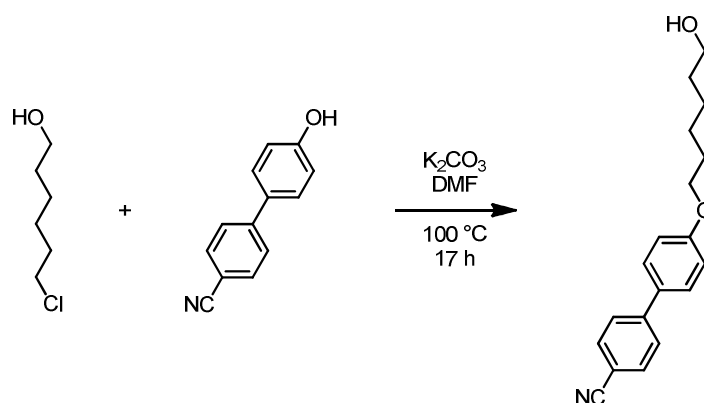
Eine Alternative stellt die Synthese nach Schotten-Baumann-Bedingungen im wässrig/basischen Medium dar (AB04, AB05). Jedoch konnte unter den gewählten Reaktionsbedingungen auch hier die Ausbeute nicht gesteigert werden.

Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 61 °C konnten unter Einsatz von Triethylamin in Chloroform als Reaktionsmedium 84% Ausbeute erzielt werden (AB39). Neben der deutlich gesteigerten Ausbeute ist es jedoch teilweise zur Reaktion an der C-C-Doppelbindung gekommen. Für zukünftige Ansätze sollte ein Temperaturoptimum zwischen 25 °C und 60 °C gefunden werden, bei welchem hohe Umsätze ohne Teilpolymerisation erreicht werden. Zusätzlich ist es bei den Reaktionen (generell bei Veresterung von Alkoholen mit Methacryloylchlorid) zur Bildung von Nebenprodukten durch eine Oxa-Diels-Alder-Reaktion gekommen. Die Entfernung von verbliebenem Edukt und Nebenprodukten erfolgte durch säulenchromatographische Aufreinigung, wodurch das Comonomer BPMA in hoher Reinheit gewonnen werden konnte.

### x-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]alkylalkohole (CPPAOH)

Die Synthesen der x-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]alkylalkohole sind exemplarisch am Beispiel von 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylalkohol in Abbildung 29 dargestellt. Diese Verbindungen stellen die Vorstufen zu den entsprechenden Methacrylat-Comonomeren dar, welche durch Reaktion mit Methacryloylchlorid zugänglich sind.

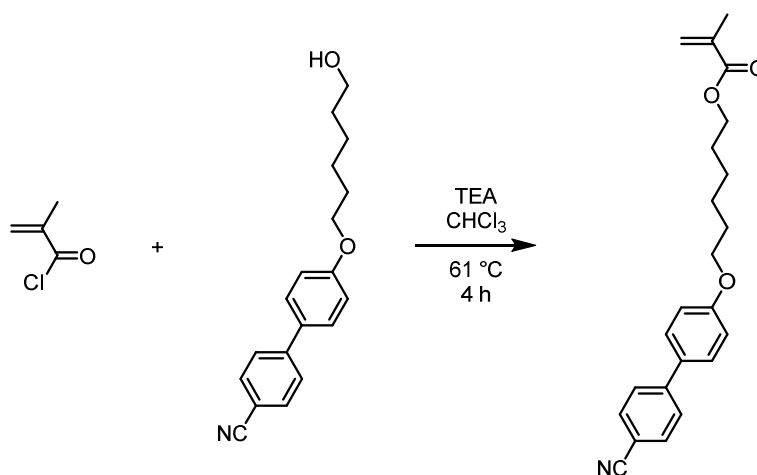
Die Synthesen der x-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]alkylalkohole erfolgten in Anlehnung an die Vorschrift von UNGERANK et al.<sup>[163]</sup>. Die Resultate stimmen sehr gut mit den Literaturdaten überein. Die angegebenen Ausbeuten von 86% für 2-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]ethylalkohol (CPPEOH), 87% für 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylalkohol (CPPHOH) und 94% für 8-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]octylalkohol (CPPOOH) konnten bestätigt oder sogar gesteigert werden. Außerdem erfolgte die Aufreinigung nicht durch Umkristallisation, da hier erhebliche Verluste zu verzeichnen waren, sondern durch Säulenchromatographie.



**Abbildung 29:** Synthese der x-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]alkylalkohole am Beispiel von 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylalkohol ausgehend von  $\omega$ -Chlorhexanol und 4'-Hydroxy-4-biphenylcarbonitril.

### x-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]alkylmethacrylate (CPPAMA)

Die Veresterungen der x-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]alkylalkohole mit Methacryloylchlorid sind in Abbildung 30 am Beispiel von 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylmethacrylat (CPPHMA) dargestellt. Es soll der Einfluss dieser Seitenkettencomonomere auf das Selbstorganisationsverhalten entsprechender Copolymere untersucht werden, sowie ein möglicher Beitrag der polaren Cyanogruppe zur relativen Permittivität.

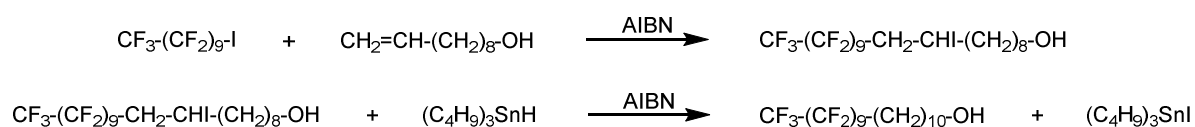


**Abbildung 30:** Synthese der x-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]alkylmethacrylate am Beispiel von 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylmethacrylat ausgehend von Methacryloylchlorid und 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylalkohol.

Die Veresterungen verliefen alle mit guten bis sehr guten Ausbeuten. Anhand der Synthesereihe des CPPHMA ist zu erkennen, dass hier die Monomerkonzentration im Reaktionsgemisch mit 0.12 mol/l zu niedrig war. Durch Erhöhung der Konzentration auf 0.25 mol/l konnte die Ausbeute von 47% auf bis zu 98% gesteigert werden.

### Semifluorierter Alkohol sfOH-H10F10

Das Syntheschema des semifluorierten Alkohols Henicosafuoricosanol, kurz sfOH-H10F10, sowie die Reaktionsbedingungen sind in Abbildung 31 gezeigt. Durch eine sich anschließende Veresterung wird aus diesem Alkohol das flüssigkristalline Seitenketten-Comonomer sfMA-H10F10, welche eine starke Tendenz zur Selbstorganisation zeigt.



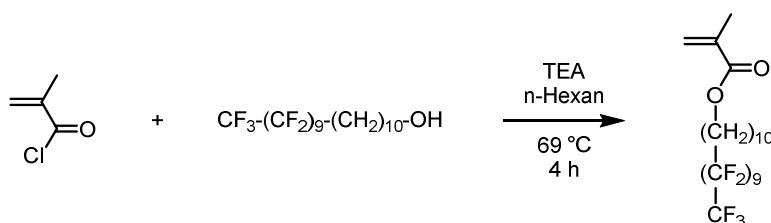
**Abbildung 31:** Synthese des semifluorierten Alkohols sfOH-H10F10 durch radikalische Addition von Perfluordecyliodid an 9-Decen-1-ol und anschließender selektiver Dehalogenierung mittels Tri-n-butylzinnhydrid.

Die Reaktion verlief über eine zweistufige One-Pot-Synthese. Zunächst erfolgte die radikalische Addition des Perfluordecyliodid an das 9-Decen-1-ol, anschließend die selektive Dehalogenierung (Abspaltung des Iod) durch Zugabe von Tri-n-butylzinnhydrid. Ein Problem bei dieser Reaktion stellt die starke Sublimation des Perfluordecyliodids dar. Die Ausbeute konnte von 45% auf 60% gesteigert werden, in dem das Volumen des Reaktionsgefäßes reduziert und an Gefäßwänden sublimiertes Edukt durch externes Erwärmen der Reaktion wieder zugeführt wurde. Auch in früheren Arbeiten konnte die in der Literatur angegebene Ausbeute von 77%<sup>[164]</sup> nicht erreicht werden, sondern lag zwischen 50% und 65%<sup>[172,173]</sup>.

### Semifluoriertes Methacrylat sfMA-H10F10

#### A) Veresterung mittels Methacryloylchlorid

Die Veresterung des semifluorierten Alkohols mit Methacryloylchlorid ist in Abbildung 32 gezeigt.



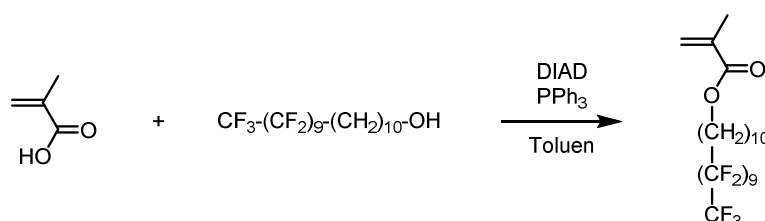
**Abbildung 32:** Synthese des semifluorierten Methacrylates sfMA-H10F10 ausgehend von Methacryloylchlorid und dem semifluorierten Alkohol sfOH-H10F10.

Die Reaktion in BFMB mit anschließender Umkristallisation in MeOH lieferte eine Ausbeute von 63%, jedoch nur mit einer Reinheit von etwa 78%. Die Durchführung in Hexan verringert

zunächst die Löslichkeit des entstehenden Triethylammoniumchlorides. Die anschließende säulenchromatographische Aufarbeitung lieferte drei Fraktionen: (1) Hauptprodukt mit 97% Reinheit, (2) Mischfraktion mit 87% Hauptprodukt, (3) Nebenprodukt(e). Daraus ergibt sich in Kombination von Fraktion (1) und (2) eine Gesamtausbeute von 80% mit einer Reinheit von 90%. Damit ist eine deutliche Verbesserung von Ausbeute und Reinheit erreicht worden, die durch Optimierung der chromatographischen Aufreinigung weiter gesteigert werden kann. Zusätzlich kann die Bildung der Nebenprodukte durch sorgfältiges Aufreinigen des Methacryloylchlorid zum Großteil unterbunden werden, da es sich um Veresterungsprodukte handelt, die an durch Oxa-Diels-Alder-Reaktion entstanden Dimeren stattfindet. Diese bei Lagerung entstehenden Dimere können beispielsweise durch Destillation entfernt werden, was zukünftig für alle nach diesem Schema ablaufenden Veresterungen anzuwenden ist.

### B) Mitsunobu-Veresterung mittels Methacrylsäure

Als alternative Variante zur Veresterung mit Methacryloylchlorid wurde die Mitsunobu-Veresterung des semifluorierten Alkohols mit Methacrylsäure durchgeführt (siehe Abbildung 33).



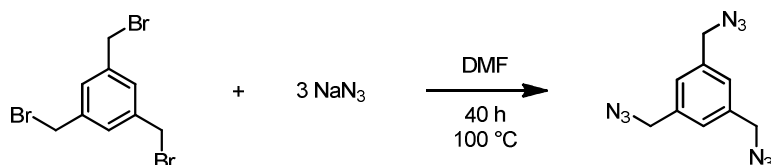
**Abbildung 33: Mitsunobu-Veresterung von Methacrylsäure und dem semifluorierten Alkohol sfOH-H10F10 zum semifluorierten Methacrylat sfMA-H10F10.**

Die Mitsunobu-Veresterungen zur Darstellung des semifluorierten Methacrylats wiesen mittlere bis gute Ausbeuten auf. Festzustellen war, dass die gute Ausbeute von 78% bei Vergrößerung des Ansatzes von 0.7 auf 3 mmol nicht reproduziert werden konnte. In allen Fällen sind die Produkte sehr rein, da die im Reaktionsgemisch enthaltenen Verbindungen chromatographisch ein einfacheres Trennproblem darstellten, im Vergleich mit der „klassischen“ Veresterung mit  $\text{MgCl}_2$ . Anstelle des Triphenylphosphins ( $\text{PPh}_3$ ) oder des Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) könnten alternativ beispielsweise Tributylphosphin (TBP) oder 1,1-(Azodicarbonyl)dipiperidin (ADDP) eingesetzt werden.

Sowohl Variante A als auch B liefern letztlich gute Ausbeuten und Reinheiten, die durch Optimierung von Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung noch weiter gesteigert werden können. Für diese Arbeit waren die mit den dargestellten Ansätzen hergestellten Mengen zunächst ausreichend, weswegen keine weiteren Ansätze zur Optimierung gefahren wurden.

**1,3,5-Tris(azidomethyl)benzen (TAMB)**

Abbildung 34 zeigt die Synthese von 1,3,5-Tris(azidomethyl)benzen ausgehend von 1,3,5-Tris(bromomethyl)benzen und Natriumazid.



**Abbildung 34: Synthese von 1,3,5-Tris(azidomethyl)benzen ausgehend von 1,3,5-Tris(bromomethyl)benzen und Natriumazid.**

Die Vorschrift zur Synthese des 1,3,5-Tris(azidomethyl)benzen erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von PÖTZSCH et al. <sup>[162]</sup>. Die in der Literatur angegebene quantitative Ausbeute konnte mehrfach reproduziert werden.

## 4.1.2 Radikalische (Co)Polymerisationen

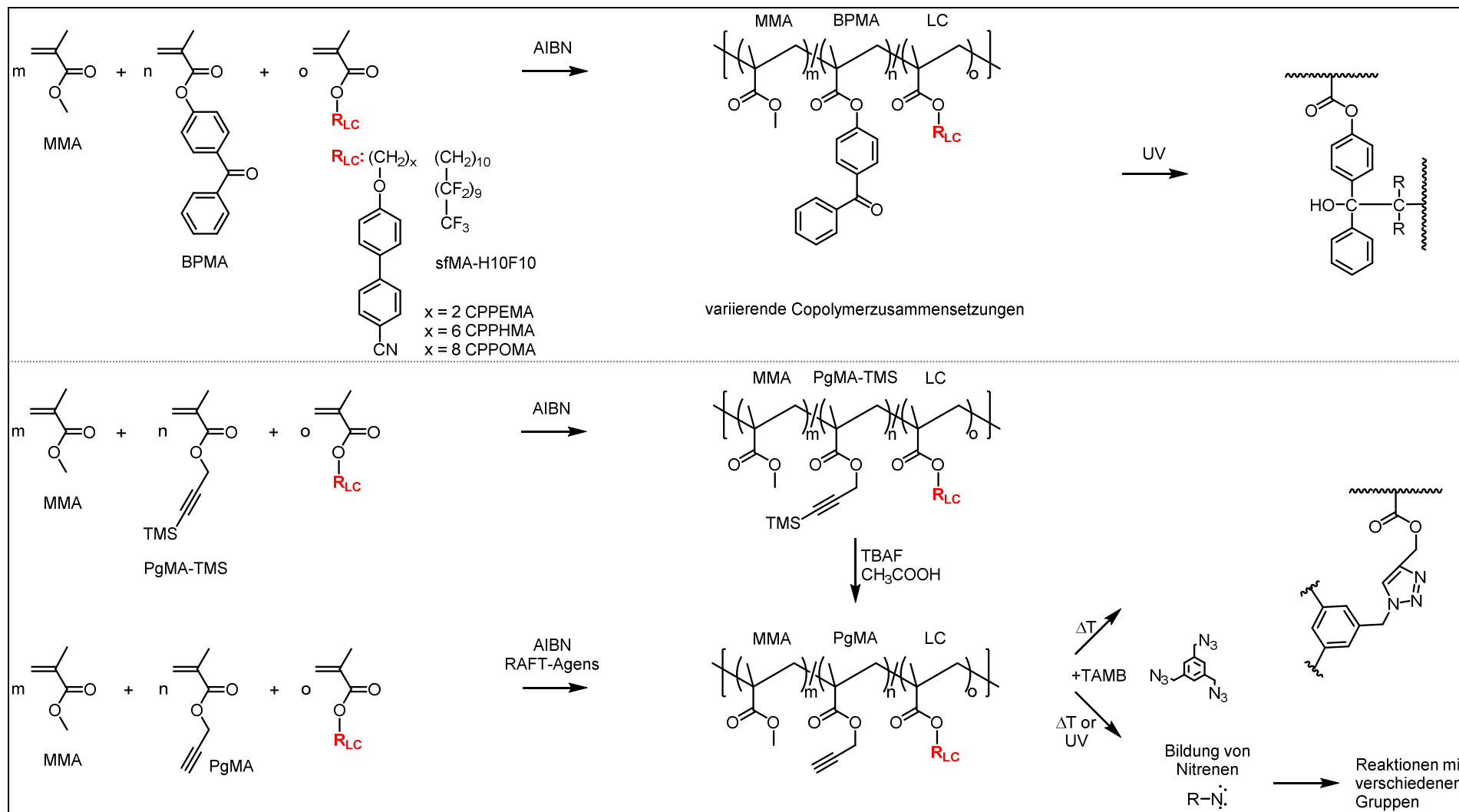


Abbildung 35: Schematische Darstellung der (Co)Polymersynthesen mit anschließenden Vernetzungsreaktionen. Die molaren Anteile der Comonomere variieren zwischen 0 und 100 mol%.

Tabelle 24: Übersicht über die gewählten Reaktionsbedingungen, Ausbeuten, Copolymerzusammensetzungen nach  $^1\text{H-NMR}$  ( $x_{\text{NMR}}$ ) und relativen Molmassen (SEC, gegen PMMA-Standards kalibriert) der durchgeführten Polymerisationen.

	Monomere	Ansatz [mmol]	$x_{\text{Comonomere}}$ [mol%]	LM	$c_{\text{Monomere}}$ [ma%]	$T$ [°C]	$t$ [h]	$c_{\text{AIBN}}$ [mol%]	RAFT-Agenz $c_{\text{RAFT}}$ [mol%]	Ausbeute [%]	$x_{\text{NMR}}$ [mol%]	$M_{n,\text{SEC}}$ [g/mol]	$M_w/M_n$
AB03	MMA	20.04	100	MEK	39	70	6	2.0	-	80	100	15500 21300 17700	1.88 1.63 1.94
AB06	MMA	10.20	100	$\text{CHCl}_3$	40	60	6	2.0	-	93	100	41600	1.77
AB47	MMA	10.58	100	$\text{CHCl}_3$	41	60	5	1.9	-	90	100	60600	1.97
AB07	MMA/BPMA	11.37	90/10	$\text{CHCl}_3$	40	60	6	2.2	-	97	91/9	59400	2.14
AB94	MMA/BPMA	59.03	85/15	$\text{CHCl}_3$	40	60	6	2.0	-	97	84/16	52200	2.31
AB08	MMA/PgMA	11.75	88/12	$\text{CHCl}_3$	41	60	6	1.9	-	-	-	-	-
AB09	MMA/PgMA	11.13	90/10	Toluen	19	80	6	0.08	CPBDT, 0.39	35	89/11	16200	1.36
AB21	MMA/PgMA	19.13	90/10	Toluen	25	70	6	0.11	CPBDT, 0.44	44	90/10	62900	4.69
AB63	MMA/PgMA	11.95	84/16	Toluen	30	70	24	0.10	CPBDT, 0.45	63	83/17	51300	3.48
AB64	MMA/PgMA	11.95	80/20	Toluen	30	70	24	0.11	CPBDT, 0.45	63	79/21	51100	8.08
AB92	MMA/PgMA	59.52	85/15	Toluen	30	70	24	0.10	CPDTC, 0.45	72	84/16	33400	2.56
AB103	MMA/PgMA	60.03	85/15	Toluen	30	70	48	0.10	CPDTC, 0.44	75	85/15	34700	4.57
AB74	MMA/PgMA-TMS	11.84	85/15	$\text{CHCl}_3$	40	60	4	2.0	-	91	85/15	37500	2.28
AB76	MMA/PgMA	polymeranaloge Entschützung (AB74): TBAF, AcOH, THF, RT, 3 h								100	85/15	35500	2.24
AB33	CPPEMA	1.63	100	Benzen	30	70	6	2.1	-	98	100	42400	3.53
AB35	MMA/CPPEMA	2.61	52/48	Benzen	31	70	4	1.9	-	77	47/53	42300	2.68
AB36	MMA/BPMA/CPPEMA	2.61	40/10/50	Benzen	30	70	4	2.1	-	95	35/11/54	50900	2.55
AB34	MMA/PgMA/CPPEMA	3.64	44/11/45	Benzen	31	70	20	0.15	CPBDT, 0.52	23/69 <sup>3)</sup>	35/13/52	52100	8.08
AB14	CPPHMA	0.51	100	THF	25	65	6	3.0	-	89	100	43900	9.07
AB44	CPPHMA	1.38	100	THF	29	65	4	2.5	-	97	100	101000	2.57
AB45	CPPHMA	1.37	100	THF	30	65	2	2.5	-	92	100	168000	2.83
AB19	MMA/ CPPHMA	2.81	51/49	THF	30	65	5.5	2.9	-	77	49/51	46000	2.05
AB20	MMA/BPMA/ CPPHMA	2.78	41/10/49	THF	30	65	6	2.9	-	70	38/12/50	43400	2.33

<b>AB40</b>	MMA/BPMA/CPPHMA	2.79	31/10/59	THF	30	65	6	2.5	-	94	27/11/62	47900	2.34
<b>AB41</b>	MMA/BPMA/CPPHMA	2.40	22/10/68	THF	30	65	4	2.5	-	92	16/11/73	105000	2.37
<b>AB42</b>	MMA/BPMA/CPPHMA	2.05	10/10/80	THF	30	65	5	2.6	-	91	10/11/79	59200	2.28
<b>AB43</b>	BPMA/CPPHMA	1.84	10/90	THF	30	65	5	2.5	-	89	12/88	72100	2.50
<b>AB23</b>	MMA/PgMA/CPPHMA	3.88	42/8/50	THF	35	70	6	0.11	CPBDT, 0.34	43	37/9/54	43400	1.48
<b>AB25</b>	CPPOMA	1.28	100	Benzen	30	70	6	2.0	-	98	100	36300	3.61
<b>AB26</b>	MMA/CPPOMA	2.61	51/49	Benzen	30	70	6	1.9	-	95	48/52	27100	2.98
<b>AB27</b>	MMA/BPMA/CPPOMA	2.61	41/10/49	Benzen	30	70	6	2.0	-	91	38/11/51	30100	3.32
<b>AB28</b>	MMA/PgMA/CPPOMA	3.69	40/12/48	Benzen	30	70	6	0.18	CPBDT, 0.65	13 <sup>6)</sup>	37/14/49	10700	1.54
<b>AB58</b>	MMA/BPMA/sfMA	1.70	45/15/40	BFMB	40	80	6	2.2	-	80	42/22/36	33000 75500	2.61 1.82
<b>AB59</b>	MMA/PgMA/sfMA	1.87	47/17/36	BFMB	31	80	24	0.12	CPBDT, 0.43	x <sup>7)</sup>	-	-	-
<b>AB62</b>	MMA/PgMA/sfMA	1.05	47/15/38	BFMB	40	80	24	1.0	CPBDT, 4.8	54	44/16/40	6100	1.21
<b>AB65</b>	MMA/PgMA/sfMA	3.87	45/16/39	BFMB	37	80	48	1.0	CPBDT, 5.0	75	49/15/36	7400	1.18
<b>AB81</b>	MMA/PgMA-TMS/sfMA	1.69	45/15/40	BFMB	40	80	5	2.0	-	93	45/12/43	-	-
<b>AB82</b>	MMA/PgMA/sfMA	polymeranaloge Entschützung (AB81): TBAF, AcOH, THF, 0 °C, 30 min, RT, 3 h								83	41/14/45	27700	1.98

LM SEC: THF bzw. PFP/CHCl<sub>3</sub> (1:2 v/v)

<sup>3)</sup>: milchige Dispersion, Niederschlag: 23% (rein), einrotiertes Filtrat: 69% (inkl. Restmonomer); <sup>6)</sup>: Restmonomer; <sup>7)</sup>: kein Niederschlag

Die jeweiligen NMR-Spektren mit den Berechnungen der Copolymerzusammensetzung sind exemplarisch im Anhang aufgeführt.

MMA	Methylmethacrylat	sfMA	Henicosafuoricosylmethacrylat
BPMA	4-Benzoylphenylmethacrylat	CPBDT	2-Cyano-2-propylbenzodithioat
PgMA	Propargylmethacrylat	CPDTC	2-Cyano-2-propyldodecyltrithiocarbonat
CPPEMA	2-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]ethylmethacrylat	MEK	Methylethylketon
CPPHMA	6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylmethacrylat	BFMB	1,3-Bis(trifluormethyl)benzen
CPPOMA	8-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]octylmethacrylat	THF	Tetrahydrofuran



#### 4.1.2.1 Freie radikalische Polymerisation (FRP)

Zunächst wurde PMMA als Referenzmaterial in Methylethylketon (MEK) und  $\text{CHCl}_3$  synthetisiert. Dabei lieferten die Reaktionen in Chloroform höhere Ausbeuten und Molmassen, was mit verschiedenen Löslichkeiten von PMMA in  $\text{CHCl}_3$  und MEK zusammenhängt.

Gemäß einer Berechnung der Löslichkeits- und Wechselwirkungsparameter  $\delta$  und  $\chi$  mittels Inkrementrechnung nach VAN KREVELEN<sup>[76]</sup> (Berechnungen siehe Anhang) kann eine Abschätzung der Löslichkeiten getroffen werden. Für das System PMMA/ $\text{CHCl}_3$  ergibt sich ein Wechselwirkungsparameter von  $\chi_H = 0.188$ . Für PMMA/MEK beträgt  $\chi_H = 0.137$ . Beide Systeme erfüllen damit die theoretische Bedingung für komplette Mischbarkeit, nach welcher  $\chi_H < 0.5$  sein sollte<sup>[76]</sup>. Aufgrund des kleineren  $\chi_H$  für PMMA/MEK ergibt sich per Definition eine bessere Löslichkeit von PMMA in MEK. Dies widerspricht jedoch experimentellen Versuchen, nach denen PMMA ( $M_n = 22.5 \text{ kg/mol}$ ) in  $\text{CHCl}_3$  mit 185 mg/ml eine bessere Löslichkeit aufweist als in MEK mit 128 mg/ml.

Die somit verringerte Viskosität der Reaktionsmischung in Chloroform lässt eine bessere Beweglichkeit der Reaktanden zu, wodurch Umsatz und Molmasse steigen. Letzteres ist zusätzlich durch die um 10 °C verringerte Reaktionstemperatur bei Polymerisation in  $\text{CHCl}_3$  zu begründen. Diese Bedingungen wurden anschließend auf die Synthese von P(MMA/BPMA) übertragen und lieferten ebenfalls hohe Ausbeuten von 97% und Molmassen im Bereich von 50 bis 60 kg/mol (relative  $M_{n,SEC}$ ). Die Dispersitäten für die auf diese Weise synthetisierten Polymere PMMA und P(MMA/BPMA) liegen im zu erwartenden Bereich von etwa 2. Das Verhältnis der Monomere im Reaktionsansatz und die mittels NMR berechnete Copolymerzusammensetzung stimmen sehr gut überein, was ein Hinweis auf ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten ist und somit auf die Bildung von statistischen Copolymeren hindeutet.

Aus kinetischen Untersuchungen von VIJAYANAND et al.<sup>[160]</sup> sind die  $r$ -Parameter für die Copolymerisation von MMA und BPMA in MEK mit BPO als Initiator (70 °C) bekannt. Unter Verwendung der erweiterten Kelen-Tüdös-Methode<sup>[154]</sup> ergeben sich die Werte  $r_{BPMA} = 2.153$  und  $r_{MMA} = 0.698$  mit dem Produkt  $r_1 \cdot r_2 = 1.503$ . Daraus ergibt sich, dass BPMA reaktiver ist als MMA und sich bevorzugt an die aktiven Kettenenden beider Monomerarten anlagert. Das System bildet statistische Copolymere mit längeren BPMA-Sequenzen<sup>[142]</sup>. Dieses Ergebnis bestätigt sich auch dadurch, dass sich laut von VIJAYANAND et al. im Copolymer ein höherer molarer Anteil an BPMA befindet als im Ansatz.

Die Adaption der FRP auf die Synthese von P(MMA/PgMA) gelang nicht. Hier kam es zur Vernetzung durch zusätzliche Reaktion an der C-C-Dreifachbindung und damit zu einem unlöslichen Polymerisat. Zur Darstellung derjenigen Copolymere, in die PgMA eingebaut werden soll, wurde die Polymerisation unter Einsatz von RAFT-Agenzien durchgeführt (siehe 4.1.2.2). Alternativ konnte jedoch durch Einsatz von Trimethylsilyl-geschützten PgMA-TMS mit sich anschließender polymeranaloger Entschützung P(MMA/PgMA) über FRP hergestellt werden. Dies bietet einen Syntheseweg ohne RAFT-Agenzien. Auch hier lieferte die FRP gute Ausbeuten sowie Molmassen. Das im Ansatz gewählte Verhältnis der Comonomere ist

mit der Zusammensetzung des Copolymers identisch und deutet wiederum auf statistische Copolymere hin.

Für die Synthese der CPPAMA-Polymere via FRP wurde gemäß Literatur nach CRAIG et al. [22] zunächst Benzen als Lösungsmittel gewählt. Die Homo- und Copolymerisation mit CPPEMA und CPPOMA verliefen gut bis sehr gut mit Ausbeuten zwischen 77 bis 98%. Die relativen Molmassen ( $M_{n,SEC}$ ) der Polymere lagen im zu erwartenden Bereich von 27 bis 51 kg/mol. CRAIG et al. berichten für die CPPHMA- und CPPOMA-Homopolymere relative Molmassen von 20 und 25 kg/mol mit Dispersitäten von rund 1.7 (SEC, gegen PS-Standard) und eine Ausbeute von 68% für das CPPOMA-Homopolymer. Sowohl Ausbeuten als auch Molmassen konnten durch Variation der publizierten Bedingungen ( $C_{Monomer}$ ,  $C_{Initiator}$ ,  $T$ ) verbessert werden. Aufgrund der Giftigkeit von Benzen wurde für das CPPHMA-Homopolymer sowie die entsprechenden Copolymere THF als alternatives Lösungsmittel eingesetzt, womit sowohl bei den Homo- als auch bei den Copolymerisationen vergleichbare Ergebnisse zu realisieren waren. Sowohl bei Reaktionen in Benzen als auch in THF lagen die Differenzen zwischen Ansatzmischung und Copolymerzusammensetzung bei maximal 5 mol%. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass es sich hierbei um Systeme aus zwei bis drei Comonomeren handelt, sowie dem systematischen Fehler bei der Bestimmung der Zusammensetzung mittels  $^1H$ -NMR, lassen auch diese Resultate auf vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeiten und den Aufbau statistischer Copolymere schließen. Jedoch lässt sich keine Aussage darüber treffen, ob die Comonomere ideal statistisch verteilt sind, oder einzelne Comonomere längere Sequenzen des gleichen Comonomers bilden, die ihrerseits statistisch verteilt sind.

Zur Synthese von vernetzbaren Copolymeren mit semifluorierten H10F10-Seitenketten ist der Einsatz von BFMB als geeignetes Lösungsmittel bekannt [101,174]. Daher wurde BFMB auch in dieser Arbeit für die Darstellung entsprechender Methacrylat-Copolymere verwendet. Sowohl für P(MMA/BPMA/sfMA) als auch für das via TMS-Schätzung und -Entschätzung hergestellte P(MMA/PgMA/sfMA) waren Ausbeuten von  $\geq 80\%$  und relative zahlenmittlere Molmassen von 28-75 kg/mol möglich. Hier weicht die Copolymerzusammensetzung bis zu 7 mol% von der der Ansatzmischung ab. Eine konkrete Aussage über die Verteilung der Comonomere innerhalb der Copolymere kann daraus nicht getroffen werden.

Aus der Masterarbeit von L. DE MORAIS SCHMITTGENS [28,175] sind die Copolymerisationsparameter für das System MMA und sfMA-H2F8 (in BFMB/o-Dichlorbenzen-d 1:1 v/v, AIBN, 80 °C) bekannt. Mit Hilfe der erweiterten KELEN-TÜDÖS-Methode [154] wurden die  $r$ -Parameter  $r_{MMA} = 1.268$  und  $r_{sfMA-H2F8} = 0.656$  ermittelt. Daraus ergibt sich  $r_1 \cdot r_2 = 0.832$ . Aus diesen Daten lässt sich schlussfolgern, dass in diesem System MMA reaktiver ist als sfMA-H2F8 und sich bevorzugt an die Kettenenden addiert. Auch hierbei handelt es sich um statistische Copolymerketten, in denen jedoch längere MMA-Einheiten zu finden sind.

ALVARES et al. [176] haben die Copolymerisationsparameter für MMA und Octadecylmethacrylat (ODMA) unter vergleichbaren Bedingungen (AIBN, Benzen, 80 °C) nach der Methode von FINEMANN und ROSS [151] bestimmt. MMA weist hier einen  $r$ -Parameter von 1.37

auf, ODMA einen  $r$ -Parameter von 1.17. Auch bei diesem System handelt es sich somit um statistische Copolymere mit längeren MMA-Abschnitten und bevorzugtem Einbau von MMA (höherer MMA-Anteil im Copolymer als im Ansatz).

Diese Literaturdaten beschreiben jedoch nur die Situation für Copolymere bestehend aus zwei Comonomeren. Daraus lässt sich eine Abschätzung für Comonomere in vergleichbaren Polymerisationssystemen treffen, jedoch nicht für die in der vorliegenden Arbeit hergestellten Terpolymere, bestehend aus drei verschiedenen Comonomereinheiten.

Zusätzlich zu den beschriebenen kinetischen Untersuchungen, kann auch das  $Q$ - $e$ -Schema angewendet werden. Für MMA betragen die Werte  $Q = 0.78$  und  $e = 0.40$  <sup>[81]</sup>. Für die Monomere CPPHMA, CPPOMA und sfMA-H10F10 können die Werte für Dodecylmethacrylat (DDMA) angenommen werden, da bei diesen Monomeren die Seitenkettenfunktionalitäten durch die langen Alkylspacer (6 bis 10 CH<sub>2</sub>-Einheiten) von der Doppelbindung der Methacrylate getrennt sind. Somit wird der Einfluss des Perfluoralkylanteils bzw. der -Ar-Ar-CN-Gruppierung vernachlässigbar und die Gegebenheiten bezüglich Reaktivität und Polarität am Ort der Reaktion (der C-C-Doppelbindung) können mit denen des Dodecylmethacrylats als ähnlich angenommen werden. Für DDMA betragen wie Werte  $Q = 0.70$  und  $e = 0.35$  <sup>[142]</sup>. Für BPMA, PgMA und CPPEMA konnten keine Angaben gefunden werden. Die mittels Gleichung 18 für die Kombination MMA/DDMA berechneten  $r$ -Parameter betragen  $r_{\text{MMA}} = 1.09$  und  $r_{\text{DDMA}} = 0.91$ . Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Monomere sfMA-H10H10, CPPHMA und CPPOMA jeweils mit MMA statistisch aufgebaute Copolymere bilden.

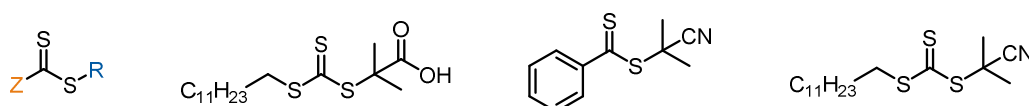
Die Situation in Terpolymeren stellt sowohl theoretisch als auch bezogen auf kinetische Untersuchungen ein deutlich komplexeres System dar, dessen Aufklärung nicht Ziel dieser Arbeit war und demnach nicht untersucht wurde.

Aus den in der Literatur publizierten Ergebnissen für MMA/BPMA, MMA/sfMA-H2F8 und MMA/ODMA sowie den mittels  $Q$ - $e$ -Schema berechneten Daten kann lediglich vorsichtig prognostiziert werden, dass es sich bei den in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Copolymeren um annähernd statistisch aufgebaute Copolymere handelt, jedoch nicht, ob sich diese in den variierenden Zusammensetzungen und gewählten Bedingungen aus längeren Sequenzen einzelner Comonomere zusammensetzen oder beispielsweise die Vernetzer-Comonomere ideal statistisch verteilt sind.

#### 4.1.2.2 RAFT-Polymerisation

Die RAFT-Polymerisation kommt bei der Synthese derjenigen Copolymere zum Einsatz, die das Comonomer Propargylmethacrylat (PgMA) enthalten. Da dieses in der Seitenkette eine C-C-Dreifachbindung trägt, führt die freie radikalische Polymerisation hier zur Vernetzung durch Parallelreaktion an der Doppel- sowie an der Dreifachbindung. In der Literatur ist man sich darüber uneinig, ob diese Beteiligung der Alkinfunktionalität an der Reaktion in Gegenwart eines RAFT-Agenz unterdrückt werden kann. So berichten QUÉMENER et al. <sup>[177]</sup> von

einer Vernetzung während der RAFT-Polymerisation, was zur Unlöslichkeit des Produktes beispielsweise in THF und DMAc führt. ZHANG et al. <sup>[178]</sup> hingegen gelang auf diesem Weg die Synthese des PgMA-Homopolymers. QUÉMENER et al. verwendeten als RAFT-Agenz 2-Cyano-2-propylbenzodithioat (CPBDT), ZHANG et al. hingegen 2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionsäure (DDAT). In der vorliegenden Arbeit wurden CPBDT sowie 2-Cyano-2-propyldodecyltrithiocarbonat (CPDTC) verwendet (Abbildung 36) und es konnten ebenfalls PgMA-enthaltende Copolymere erfolgreich unter Einsatz von RAFT-Agenzien synthetisiert werden.



**Abbildung 36: Allgemeine Struktur eines RAFT-Agenz, sowie von DDAT, CPBDT und CPDTC (von links nach rechts).**

Die Substituenten R und Z bestimmen in hohem Maß die Kinetik und Kontrolle der Reaktion. Je nach Monomer- und Lösungsmittelsystem muss die Wahl eines geeigneten RAFT-Agenz getroffen werden. Die dargestellten RAFT-Agenzien CPBDT und CPDTC sind nach Angaben von Sigma-Aldrich <sup>[179]</sup> sehr gut zur RAFT-Polymerisation von Methacrylaten geeignet. Diese Angaben stimmen auch mit denen von BOYER et al. <sup>[147]</sup> überein, nach denen sich RAFT-Agenzien mit dem in Abbildung 36 gezeigten Substituenten R und Z besonders gut für MMA eignen.

Anhand der zum Teil sehr hohen Dispersitäten von bis zu  $M_w/M_n = 8$  für Copolymere, die in Anwesenheit von RAFT-Agenzien polymerisiert wurden, ist klar erkennbar, dass es sich bei den hier durchgeführten Synthesen unter den gewählten Bedingungen nicht um kontrollierte Reaktionen handelt. Eine Kontrolle der Polymerisation zur Erzeugung von Polymeren mit enger Molmassenverteilung war jedoch auch nicht das Ziel. Grund für die Durchführung der RAFT-Reaktionen war die Möglichkeit der Copolymerisation mit PgMA. Die vergleichsweise hohe Konzentration freier Radikale bei der FRP führt zu Angriffen an der C-C-Dreifachbindung des PgMA und zur Bildung unlöslicher Netzwerke. Durch die radikalische Polymerisation in Anwesenheit von RAFT-Agenzien wird die Zahl der freien Radikale stark reduziert. Das RAFT-Agenz fängt diese zunächst ab und verlangsamt somit die Reaktion soweit, dass die Copolymerisation durch Reaktion an der C-C-Doppelbindung ohne Nebenreaktionen an der Dreifachbindung ermöglicht wird. Es handelt sich demnach per Definition weniger um eine echte RAFT-Polymerisation, da keine kontrollierte Reaktion stattfindet, sondern um eine radikalische Polymerisation in Gegenwart eines RAFT-Agenz.

Gemäß ZHANG et al. <sup>[178]</sup> wurde Toluol als Lösungsmittel gewählt. Typischerweise ist die Initiatorkonzentration geringer als bei der FRP. So kommen hier circa 0.1 mol% zum Einsatz. Jedoch führen die nach ZHANG et al. gewählten Bedingungen bezüglich Monomerkonzentration, Temperatur und Zeit zu geringer Ausbeute und Molmasse. Anhand der RAFT-

Copolymerisationsreihe für P(MMA/PgMA) wird ersichtlich, dass eine höhere Monomerkonzentration, eine geringere Temperatur und längere Reaktionszeiten von bis zu 48 h zu höheren Ausbeuten und relativen Molmassen führen. Der Grund liegt in der Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeiten gegenüber der FRP durch das Abfangen der freien Radikale durch das RAFT-Agenz und den entsprechenden Gleichgewichtseinstellungen/-reaktionen. Mit beiden in dieser Arbeit eingesetzten RAFT-Agenzien (CPBDT und CPDTC) konnten die Copolymere in guten Ausbeuten und Molmassen polymerisiert werden.

Für Copolymere der CPPAMA-Reihen wurden die Lösungsmittel Benzen bzw. THF beibehalten. Je nach Wahl der übrigen Reaktionsbedingungen sind die Resultate mit denen der P(MMA/PgMA)-Reihe vergleichbar.

Für die Copolymerreihe der semifluorierten Methacrylat-Copolymere kam wie auch bei der freien radikalischen Polymerisation BFMB als Lösungsmittel zum Einsatz. Auffällig war, dass die bisher eingesetzten Konzentrationen von Initiator und RAFT-Agenz hier nicht ausreichend waren. Erst eine Erhöhung auf 1 mol% AIBN und 5 mol% CPBDT kombiniert mit einer Reaktionszeit von 48 h führten zu einer Ausbeute von 75% und einer relativen Molmasse von 7400 g/mol.

Da die Untersuchungen bezüglich Vernetzbarkeit, Selbstorganisation und der dielektrischen Eigenschaften, die mit den CPPAMA-Copolymeren durchgeführt wurden, wenig erfolgreich waren, wurden diese auch synthetisch nicht weiter verfolgt und optimiert.

#### 4.1.2.3 Relative Molmassen der synthetisierten Homo- und Copolymere

Bei der Betrachtung und Beurteilung der in Tabelle 24 angegebenen Molmassen ist zu beachten, dass es sich um relative Molmassen handelt. Diese wurden mittels SEC unter Verwendung von Brechungsindexdetektoren gemessen und gegen PMMA-Standards kalibriert (Relativmethode). Gemessen wird dabei der hydrodynamische Radius des zu untersuchten Polymers. Dieser ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung, der Polymerkettenlänge, der Temperatur, der Konzentration und den Wechselwirkungen mit dem verwendeten Lösungs-/Elutionsmittel. Das bedeutet, dass die ermittelten Molmassen von Polymeren, die chemisch verschieden von PMMA sind, kritisch betrachtet werden müssen. Dies gilt besonders für die semifluorierten Copolymere, deren hydrodynamischer Radius auch bei vergleichbarer/m Molmasse/Polymerisationsgrad durch die Wechselwirkungen zwischen den semifluorierten Seitenketten deutlich geringer ist, als die Radien der PMMA-Makromoleküle. Das führt dazu, dass deutlich geringere relative Molmassen gefunden werden. In der Realität sind die wahren Molmassen sehr wahrscheinlich größer. Dass es sich um „echte“ Polymere handelt, kann indirekt auch anhand der Form/Breite der Protonensignale in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Polymere gesehen werden (siehe Anhang). Aus früheren Graduierungsarbeiten ist bekannt, dass mit steigenden Gehalt an semifluoriertem Comonomer trotz identischen Polymerisationsbedingungen die relative Molmasse stetig abnimmt, was auf die veränderte Copolymerzusammensetzung (höherer Fluoranteil) zurückzuführen ist <sup>[172,180]</sup>.

## 4.2 Untersuchung der Vernetzungsreaktionen

### 4.2.1 UV-Vernetzung mittels 4-Benzoylphenylmethacrylat

In diesem Abschnitt wird die Fragestellung behandelt, welche Wellenlänge (254 nm oder 365 nm) und welche absolute Strahlendosis (PED: Photo-Cross-linking Energy Dose [ $\text{J}/\text{cm}^2$ ]) geeignet sind, um eine möglichst effektive Vernetzung durch Reaktion an der Carbonylgruppe des Benzophenonrestes zu erreichen. Es wurden UV-VIS-Spektren des Monomers 4-Benzoylphenylmethacrylat (BPMA) sowie des Polymers  $\text{P}(\text{MMA}_{84}/\text{BPMA}_{16})$  bei verschiedenen Konzentrationen aufgenommen (Abbildung 38), um die Absorptionsmaxima zu ermitteln. Die Vernetzungsreaktion wurde spektroskopisch mittels FT-IR verfolgt (siehe Abbildung 39, 40 und 42). Dabei wurden unter anderem die Abnahme der Carbonylbande des BPMA sowie die Zunahme der im Zuge der Reaktion entstehenden OH-Bande beobachtet (siehe Reaktion Abbildung 37).

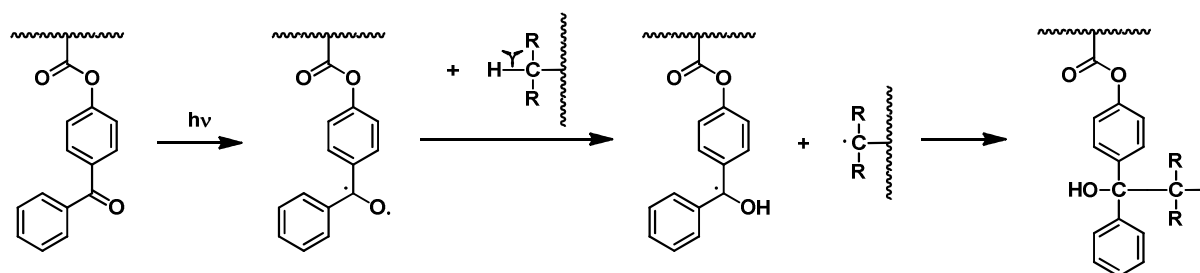
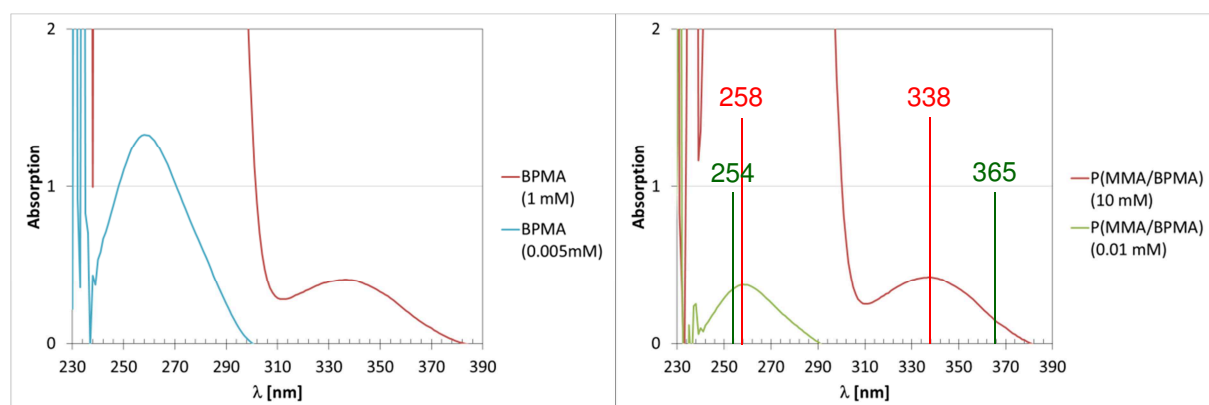


Abbildung 37: Mechanismus der UV-Vernetzungsreaktion des im Polymer (~~~~) eingebauten BPMA mit im Polymer befindlichen C-H-Bindungen von  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen. <sup>[118]</sup>

In der Literatur wird häufig berichtet, dass die Vernetzungsreaktion des BPMA bzw. von Benzophenonderivaten im Bereich von 340–365 nm durchgeführt wird. <sup>[118–120]</sup> Dabei findet die Anregung eines Elektrons ( $e^-$ ) von einem nichtbindenden n-Orbital des Sauerstoffatoms in ein antibindendes  $\pi^*$ -Orbital der Carbonylgruppe statt (biradikalischer Tripletzustand). Ein solcher  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang, an dem freie  $e^-$ -Paare beteiligt sind, hat in der Regel eine geringe Übergangsenergie und ist meist sehr schwach (geringe Übergangswahrscheinlichkeit, schwaches Absorptionsmaximum). <sup>[181]</sup> Die sich anschließende Reaktion ist in Abbildung 37 dargestellt. Durch Wechselwirkung zwischen den elektrophilen n-Orbital des Sauerstoffatoms (Elektronenmangel) und der schwachen C-H- $\sigma$ -Bindung kommt es zur H-Abstraktion und schließlich zu einer C-C-Bindungsknüpfung (Rekombination der entstandenen radikalen Zentren an den jeweiligen C-Atomen). Das H-Radikal kann dabei im Falle der Methacrylat-Copolymere aus vorhandenen  $\text{R}_3\text{CH}$ -,  $\text{R}_2\text{CH}_2$ - oder  $\text{RCH}_3$ -Gruppen stammen. Neben dem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang, dessen Maximum wie in Abbildung 38 gezeigt, bei einer Wellenlänge von 338 nm liegt, besteht auch die Möglichkeit eines  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs, dessen Absorptionsmaximum sich bei 258 nm befindet. An diesem  $e^-$ -Übergang sind keine n- $e^-$  sondern  $\pi$ - $e^-$  der  $\text{C}=\text{O}$ -Bindung beteiligt (höhere Übergangswahrscheinlichkeit, stärkeres Absorptionsmaximum). <sup>[181]</sup>

Die in dieser Arbeit aufgenommenen UV-VIS-Spektren des Monomers BPMA sowie des Polymers P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) zeigen abhängig von der Konzentration eben jene zwei Absorptionsmaxima (Abbildung 38). Bei genügend hoher Konzentration der Lösung zeigen sich das Absorptionsmaximum bei 338 nm sowie eine extrem starke Absorption im kurzwelligeren Bereich. Bei Verdünnung der Lösungen zur Einhaltung des Lambert-Beer'schen Gesetzes wird das Absorptionsmaximum bei 258 nm deutlich, während das Maximum bei 338 nm nahezu verschwindet. Die Absorption im Bereich um 258 nm ist um ein Vielfaches stärker, was mit den Übergangsenergien von  $n \rightarrow \pi^*$ - und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zu begründen ist <sup>[182]</sup>.

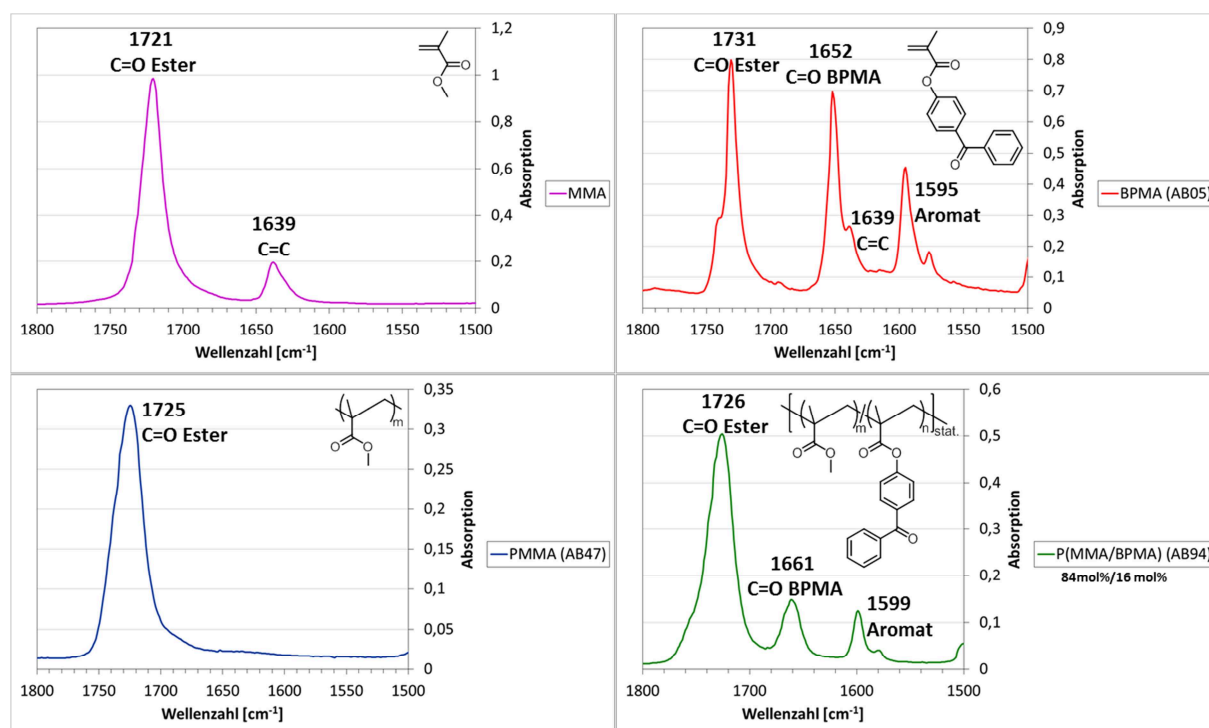


**Abbildung 38:** UV-Spektren von 4-Benzoylphenylmethacrylat (AB05) sowie von P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) (AB94) in Chloroform mit gekennzeichneten Absorptionsmaxima (rot) und einstellbarer Gerätewellenlängen (grün).

Um die Vernetzungsreaktion zu induzieren, können beide Wellenlängen herangezogen werden. Jedoch stimmen die verwendeten Wellenlängen gerätetechnisch begründet nicht direkt mit den Absorptionsmaxima überein, sondern liegen im Bereich um 254 nm und 365 nm. Der Verlauf der Reaktion wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Abbildung A22 und Abbildung A23 im Anhang zeigen zunächst die vollständigen ATR-FT-IR-Spektren von PMMA und P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>). Es ist im Gegensatz zu vorangegangenen Arbeiten im Arbeitskreis gelungen, die Banden der Carbonylschwingungen der Ester- und Ketogruppen zuzuordnen. Im IR-Spektrum des P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) ist die Carbonylbande des Diarylketons des BPMA bei 1661 cm<sup>-1</sup> deutlich getrennt von der Carbonylbande der Estergruppen der Methacrylateinheiten bei 1726 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Damit wird die Verfolgung der Vernetzungsreaktion mittels FT-IR überhaupt erst möglich. Abbildung 39 zeigt Ausschnitte der FT-IR-Spektren der beiden Monomere MMA und BPMA sowie der Polymere PMMA und P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) samt Zuordnung der Banden zu den jeweiligen Gruppen, welche für die Verfolgung der Vernetzungsreaktion und die Auswertung entscheidend sind.

Zur Reaktionsverfolgung wurden Siliciumwafer mittels Spincoating mit etwa 600 nm dicken Polymerfilmen beschichtet (z.B. Wafer 235:  $d = 598$  nm,  $MSE = 6.8$ ), anschließend mit unterschiedlichen Energiedosen bestrahlt und spektroskopisch vermessen. Es wurde gewähr-

leistet, dass durch einen entsprechenden Probenhalter immer dieselbe Stelle auf dem Wafer vermessen wurde. Der allgemeine Vorteil der Verwendung dünner Polymerfilme anstelle von Lösungen ist die direkte Untersuchung des Zustandes, in dem die Polymere später eingesetzt und vernetzt werden sollen. Es handelt sich hierbei um keine Modellversuche ähnlicher Verbindungen oder Versuche in Lösung, die der Realität nur nahe kommen, sondern um den tatsächlichen Anwendungszustand. Aus den Untersuchungen im Polymerfilm lassen sich direkt Aussagen darüber treffen, welche Strahlenenergien der jeweiligen Wellenlänge nötig sind, um ein Copolymer bestimmter Zusammensetzung im dünnen Film mit einer entsprechenden Schichtdicke durch Reaktion des BPMA zu vernetzen. Dies wird in den nächsten beiden Absätzen näher diskutiert.



**Abbildung 39:** Gegenüberstellung der IR-Spektren (Bereich 1500 cm<sup>-1</sup> bis 1800 cm<sup>-1</sup>) der Monomere MMA und BPMA (AB05) sowie der Polymere PMMA (AB47) und P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) (AB94).

### Bestrahlung von P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm

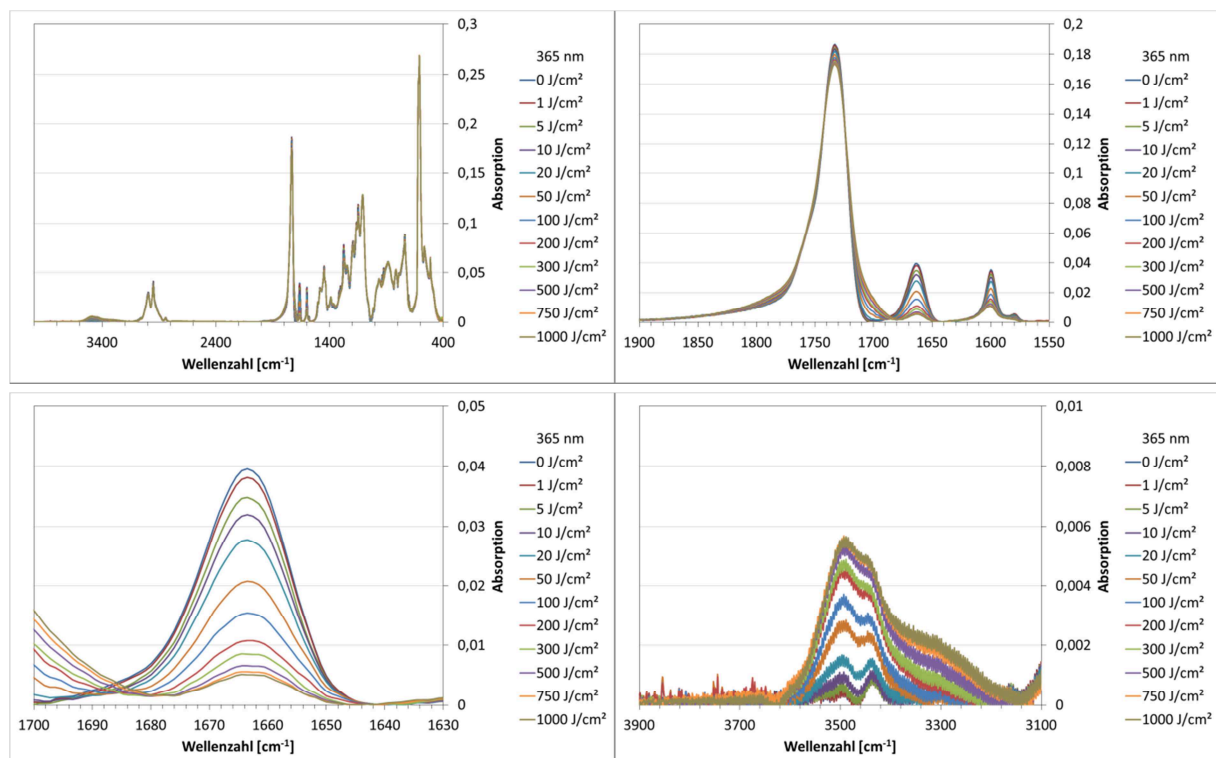
Zunächst erfolgte die Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 365 nm. Hierbei ist klar zu erkennen, dass verhältnismäßig hohe Energiemengen notwendig sind, um eine Abnahme der Carbonyl- sowie eine Zunahme der OH-Bande zu beobachten. Dies korreliert mit der sehr schwachen Intensität des Absorptionsmaximums bei 338 nm (zusätzlich liegen die eingesetzten 365 nm mit einer Differenz von 27 nm neben diesem Maximum).

Erste Abschätzungen können direkt anhand der Intensitätsabnahme der Banden getroffen werden (siehe Abbildung 40 und Abbildung 42). Zur exakten Auswertung der Spektren wurde jeweils die 2. Ableitung gebildet und die Flächen in den Bereichen 1650-1675 cm<sup>-1</sup> (C=O-



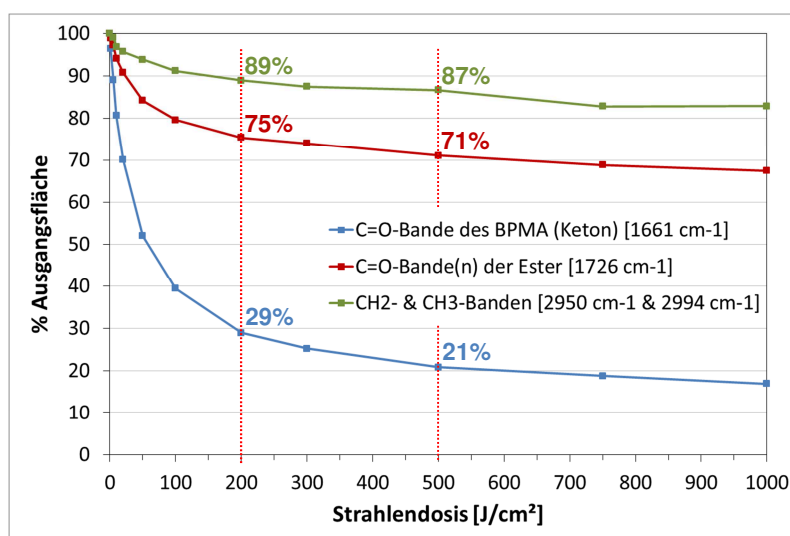
Bande Diarylketon),  $1716\text{--}1748\text{ cm}^{-1}$  (C=O-Banden Ester) und  $2940\text{--}3011.5\text{ cm}^{-1}$  (C-H-Streckschwingungen der  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen) bestimmt und die prozentuale Abnahme relativ zur Ausgangsfläche über der Strahlendosis aufgetragen (siehe Abbildung 41 und Abbildung 43).

Zur Verringerung der Fläche der C=O-Bande etwa um die Hälfte sind im Falle eines  $600\text{ nm}$  dicken Polymerfilm mit  $16\text{ mol}\%$  BPMA bei  $365\text{ nm}$  etwa  $50\text{ J/cm}^2$  erforderlich. Außerdem ist im Spektrum ein deutliches Auftreten der OH-Bande zu beobachten. Diese Energiemengen stimmen mit den Angaben von PRUCKER et al. <sup>[119]</sup> (Arbeitskreis Prof. J. RÜHE) überein. Hier wurden die Proben für  $5\text{ min}$  bis  $2\text{ h}$  mit Licht der Wellenlängen  $> 340\text{ nm}$  und einer Lampe mit einer Leistung von  $100\text{ mW/cm}^2$  bestrahlt, was einer PED von  $30\text{--}720\text{ J/cm}^2$  entspricht. In der Dissertation von B. BERCHTOLD (Arbeitskreis Prof. J. RÜHE) wird hingegen gezeigt, dass Polymere mit  $5\text{ mol}\%$  BPMA-Anteil bei Verwendung von  $360\text{ nm}$  eine Halbwertsenergie von circa  $4.1\text{ J/cm}^2$  haben. Halbwertsenergie bedeutet, dass nach Bestrahlung mit dieser Energiedosis die UV-Absorption um  $50\%$  abgenommen hat. Dies ist deutlich weniger, als in der vorliegenden Arbeit ermittelte Strahlendosis. Mögliche Gründe können unter anderem der geringere Anteil an BPMA im Polymer, unterschiedliche Filmdicken und Unterschiede in der Art der Auswertung sein. Auch in anderen Arbeiten wird mit deutlich geringeren Energiedosen bestrahlt, wie beispielsweise in der Dissertation von N. Q. GRATACÒS <sup>[120]</sup>. Hier wurde mit  $1.57\text{--}6.28\text{ J/cm}^2$  bei einer Wellenlänge von  $365\text{ nm}$  belichtet. Dies dürfte jedoch nach in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Ergebnissen nicht ausreichend sein, um eine hohes Maß an Vernetzung zu gewährleisten.



**Abbildung 40:** Veränderung der IR-Banden des Polymers P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) (AB94, Wafer 252,  $d \approx 600\text{ nm}$ ) mit zunehmender Bestrahlung bei  $365\text{ nm}$  (BIO-LINK<sup>TM</sup> UV-Crosslinker).

Anhand der Kurven in Abbildung 41 ist zu erkennen, dass für eine Abnahme der Fläche der C=O-Bande des BPMA (2. Ableitung) um 70% bzw. 80% Strahlendosen von 200 J/cm<sup>2</sup> bzw. 500 J/cm<sup>2</sup> notwendig sind. Die Abnahmen der Banden der CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Streckschwingungen liegen im Bereich um 10%-15%. Dies ist mit dem Mechanismus der Vernetzungsreaktion zu begründen. Außerdem ist auch eine Abnahme der C=O-Bande der Estergruppen in der Polymerhauptkette zu verzeichnen. Diese beträgt 25% bzw. 30%. Hier finden durch die UV-Bestrahlung scheinbar (unerwünschte) Nebenreaktionen und/oder Polymerabbau an den Estergruppen bzw. der Hauptkette statt.

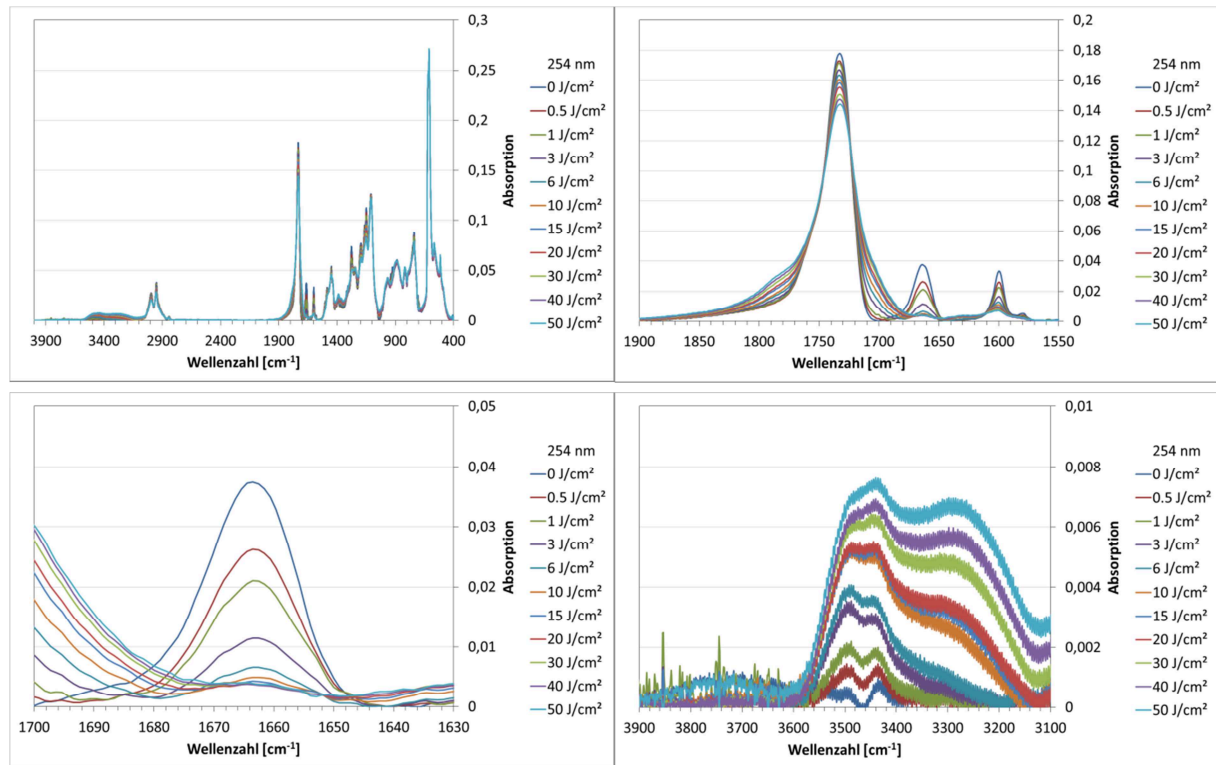


**Abbildung 41:** Relative Abnahme der Ausgangsflächen ausgewählter Banden im unbestrahlten Polymerfilm ( $d \approx 600$  nm) zur Kontrolle des UV-Vernetzungsprozesses in P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) bei 365 nm.

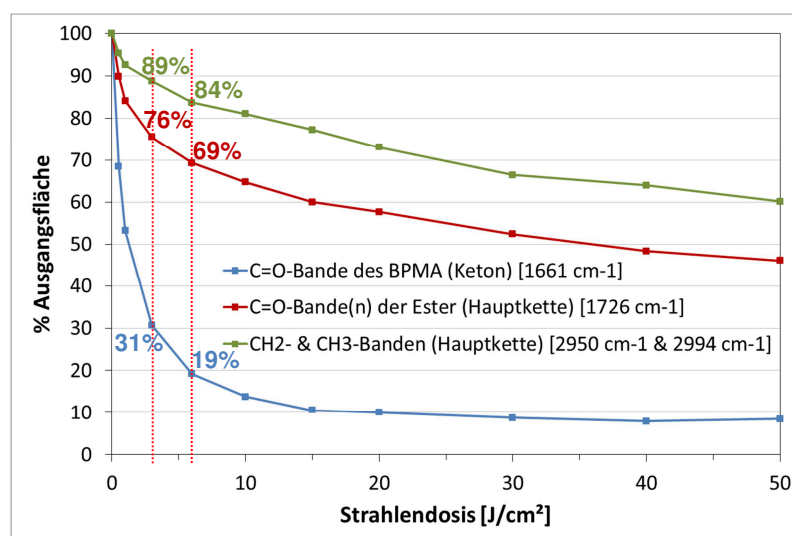
### Bestrahlung von P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm

Aus den Spektren in Abbildung 42 und den Kurven in Abbildung 43 wird ersichtlich, dass die notwendige Strahlendosis für vergleichbare prozentuale Abnahmen der IR-Banden drastisch geringer ist. Dies liegt daran, dass die Strahlung bei dieser Wellenlänge energiereicher ist, dass die Absorption am Absorptionsmaximum bei 258 nm stärker ist und dass die einstellbaren 254 nm mit nur 4 nm Differenz näher am Maximum liegen. Eine Abnahme der Fläche der C=O-Bande des Diarylketons um circa 50% konnte nach etwas über 1 J/cm<sup>2</sup> beobachtet werden, wohingegen bei 365 nm 50 J/cm<sup>2</sup> erforderlich waren (gleiche Filmdicken). Die Bandenflächen der betrachteten Schwingungen nehmen dabei aber im gleichen Verhältnis zueinander wie unter Bestrahlung mit der höheren Wellenlänge ab. So wird eine Reduzierung der C=O-Bande des BPMA um beispielsweise 70% schon nach 3 J/cm<sup>2</sup> erwirkt, wobei die Banden der CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Streckschwingungen um etwa 10% abgenommen haben sowie die der Estergruppen um 25%. Aus diesen Resultaten heraus kann geschlossen werden, dass es sich um vergleichbare Prozesse handelt, die durch die höherenergetische Strahlung lediglich schneller ablaufen.

Gemäß der Dissertation von B. BERCHTOLD<sup>[183]</sup> beträgt die Halbwertsenergie für das von ihm verwendete Polymer mit 5 mol% BPMA bei dieser Wellenlänge etwa 0.093 J/cm<sup>2</sup>, in der vorliegenden Arbeit ist es etwa 1 J/cm<sup>2</sup>. Die geringere Energiedosis von BERCHTOLD ist unter anderem auf den geringeren Gehalt von BPMA sowie niedrigere Filmdicken zurückzuführen.



**Abbildung 42:** Veränderung der IR-Banden des Polymers P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) (AB94, Wafer 251,  $d \approx 600$  nm) mit zunehmender Bestrahlung bei 254 nm (BIO-LINK™ UV-Crosslinker).



**Abbildung 43:** Relative Abnahme der Ausgangsflächen ausgewählter Banden im unbestrahlten Polymerfilm ( $d \approx 600$  nm) zur Kontrolle des UV-Vernetzungsprozesses in P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) bei 254 nm.

Dass es nicht zum vollständigen Umsatz der Carbonylgruppe des BPMA kommt, kann damit begründet werden, dass die Beweglichkeit der Polymerketten und somit die Mobilität der funktionellen Gruppen im festen Film beeinträchtigt ist und mit zunehmender Vernetzung der Ketten untereinander zusätzlich weiter abnimmt.

Bei Betrachtung der notwendigen Strahlendosen müssen verschiedene Einflussfaktoren berücksichtigt werden. Zum einen spielt die Copolymerzusammensetzung eine Rolle. Je höher der molare Anteil an BPMA (oder Benzophenonderivaten allgemein) ist, desto mehr Energie ist nötig, um eine prozentual vergleichbare Anzahl an Gruppen reagieren zu lassen. Jedoch müssen bei einem höheren BPMA-Anteil im Copolymer effektiv weniger Gruppen zur Reaktion gebracht werden, um eine Vernetzung und Unlöslichkeit/Lösungsmittelstabilität zu erreichen. Bei Polymerfilmen kann zusätzlich die Dicke der Schicht einen Einfluss haben. Je dicker der Film, desto mehr Gruppen sind wiederum vorhanden. Vergleiche mit den Ergebnissen anderer Arbeiten gestalten sich schwierig und sind kritisch zu betrachten, da neben den genannten Punkten auch das Alter und die Art der UV-Quelle sowie der Abstand zur Probe und weitere Faktoren eine Rolle spielen. Die Zusammenhänge zwischen eingetragenen Strahlungsenergien und dem Ablauf der Photoreaktion in Abhängigkeit vom Copolymersystem, der Schichtdicke, der Wellenlänge und anderer wichtiger Parameter sollte stets für jede wissenschaftliche Zielstellung individuell ermittelt werden.

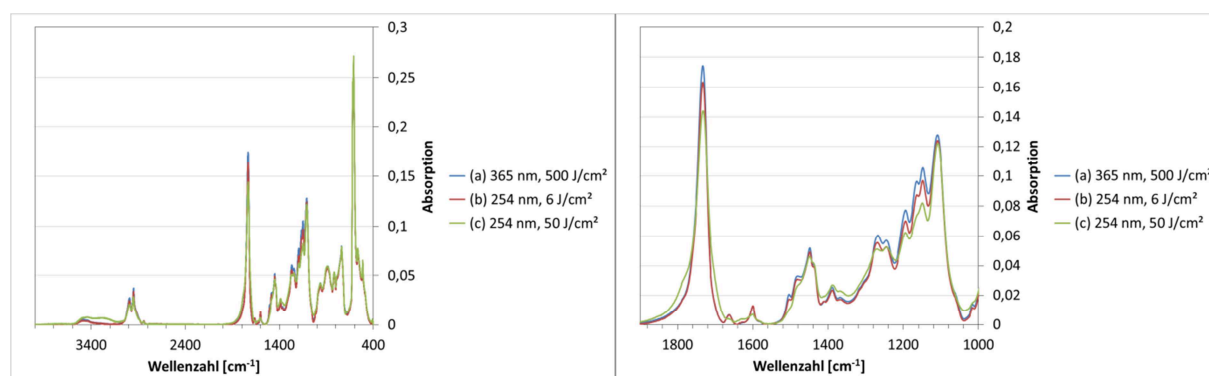
### **Hinweise auf Nebenreaktionen/Polymerabbau**

B. BERCHTOLD beschreibt in seiner Dissertation<sup>[183]</sup> Anzeichen für einen geringfügigen Polymerabbau bei Belichtung der Polymere mit UV-Licht der Wellenlänge 360 nm. Dieser Abbau findet jedoch erst bei eingestrahltener Energiemengen statt, bei denen bereits mehr als 90% des Benzophenonderivates umgesetzt sind und wurde daher als nicht relevant eingestuft, da derart hohe Strahlendosen und ein Umsatz von > 90% nicht notwendig sind. Unter Verwendung energiereicherer UV-Strahlung der Wellenlänge 254 nm ist die von ihm beschriebene Polymerdegradation deutlich eher zu verzeichnen (ab 2.5 J/cm<sup>2</sup>). Gleichmaßen läuft aber auch die angestrebte Photovernetzung bei dieser Wellenlänge schneller ab. Eine Einstrahlung von 0.5 J/cm<sup>2</sup> führte bereits zu 97% Umsatz der Benzophenongruppen. Demzufolge ist auch hier der Abbau bei höheren Strahlendosen vernachlässigbar.

In der Literatur<sup>[118]</sup> wird die gezielte Anregung der Photoreaktion von Benzophenonderivaten über die Carbonylgruppe des Diarylketons bei einer Wellenlänge von  $\approx 350$  nm beschrieben.

Abbildung 44 zeigt die FT-IR-Spektren bestrahlter Filme mit (a) 365 nm und einer Energie von 500 J/cm<sup>2</sup> und mit (b) 254 nm und einer Energie von 6 J/cm<sup>2</sup>, wobei die Keto-C=O-Bandenfläche in beiden Fällen um 80% abgenommen hat und die Photoreaktionen demnach gleichermaßen fortgeschritten sind. Hinweise auf Unterschiede hinsichtlich stattfindender Nebenreaktionen oder Abbau sind an diesen Punkten nicht zu erkennen. Intensität und Form der Banden sind ähnlich bis identisch. Bei Betrachtung des IR-Spektrums nach Bestrahlung mit (c) 254 nm und einer Energie von 50 J/cm<sup>2</sup>, ist jedoch festzustellen, dass die Fläche der

Bande des Diarylketons bei etwa 90% Abnahme stagniert, während die Flächen der übrigen Banden weiter abnehmen (siehe Abbildung 43). Das kann ein Anzeichen für ein Ende der Photoreaktion und beginnende bzw. fortlaufende Nebenreaktionen oder Abbau sein. Auch die Form der Bande des Diarylketons hat sich verändert (Verbreiterung, Schultern), was auf das Entstehen neuer Banden hindeutet, die von entsprechenden Nebenprodukten oder veränderter chemischer Struktur im Polymer resultieren. Eine Bestrahlung der Proben mit Licht der Wellenlänge 254 nm und einer PED von 60 J/cm<sup>2</sup>, wie sie in der Dissertation von R. F. ROSKAMP<sup>[184]</sup> beschrieben wird, erscheint unter diesen Aspekten zu hoch.

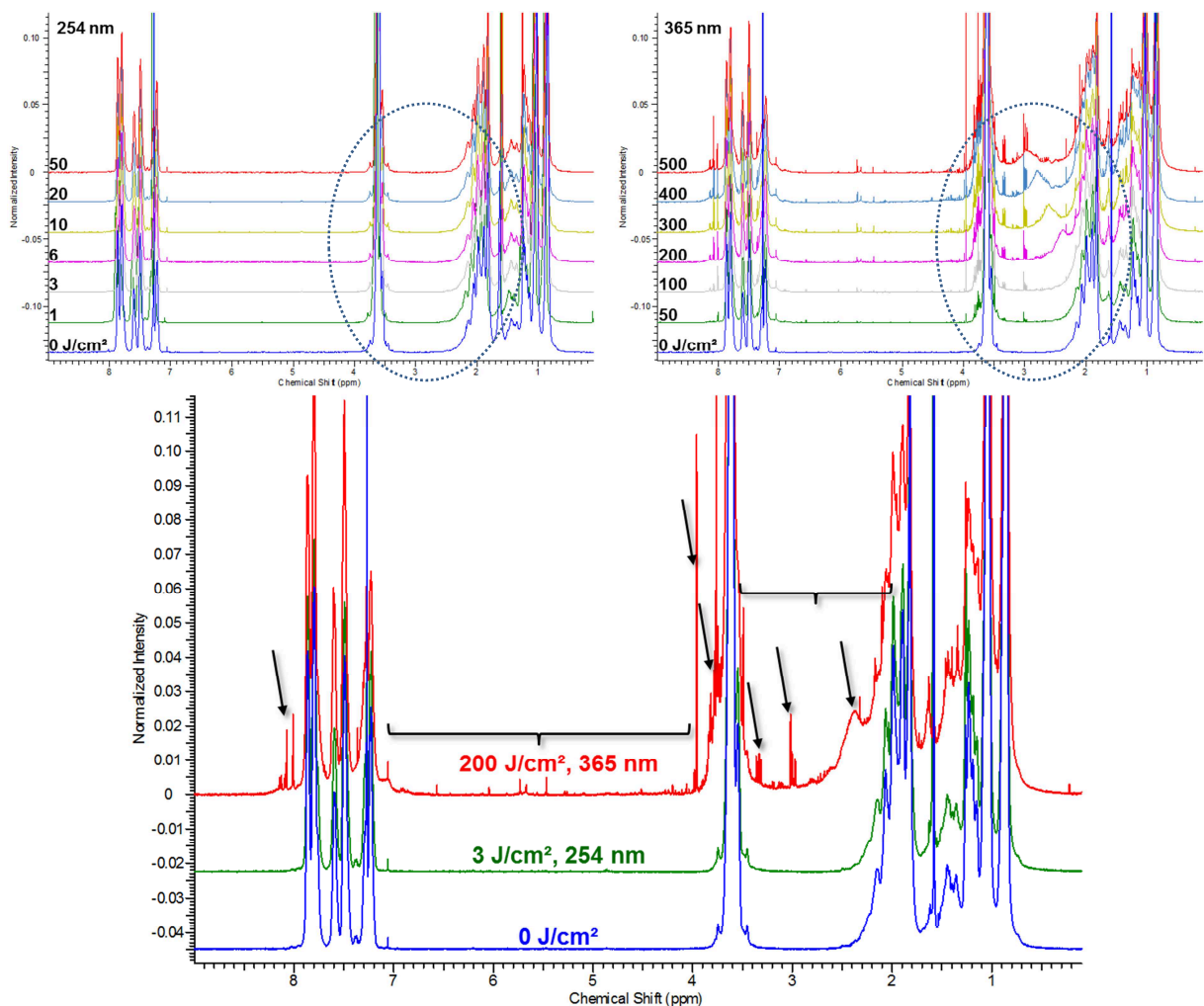


**Abbildung 44:** Vergleich der IR-Spektren bestrahlter Copolymerfilme mit (a) 365 nm und einer Energie von 500 J/cm<sup>2</sup> (blau), (b) 254 nm und einer Energie von 6 J/cm<sup>2</sup> (rot) und (c) 254 nm und einer Energie von 50 J/cm<sup>2</sup> (grün).

Ein Versuch zur Abschätzung stattfindender Nebenreaktionen bzw. Degradation in Folge der UV-Bestrahlung unterschiedlicher Wellenlängen und Strahlendosen wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie unternommen (Abbildung 45). Dazu wurden Proben gleicher Konzentration im NMR-Röhrchen sukzessiv der UV-Strahlung ausgesetzt und Spektren aufgenommen. Hierbei ist zu beachten, dass die Vorgänge in Lösung nicht mit denen im dünnen Film vergleichbar sind. Die Ergebnisse der Untersuchungen mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verdeutlichen dennoch, dass unterschiedliche Vorgänge bei Verwendung der beiden Wellenlängen 254 nm und 365 nm stattfinden. Chemische Prozesse die zur Abnahme der C=O- und Zunahme von OH-Gruppen führen, sind anhand der IR-Banden bei beiden Wellenlängen gleichermaßen zu beobachten (unterschiedliche PED).

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Probe, die mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm bestrahlt wurde, zeigen sich keinerlei chemische Veränderungen (keine veränderten Protonensignale). Die Probe wurde mit bis zu 50 J/cm<sup>2</sup> bestrahlt. Aus den FT-IR-Untersuchungen im Polymerfilm ist bekannt, dass bereits nach 15 J/cm<sup>2</sup> 90% der Carbonylbande des BPMA umgesetzt sind. Chemische Prozesse an der Carbonylbande sind demnach eindeutig nachgewiesen. Auch anhand der Unlöslichkeit selbsttragender Polymerfilme und ellipsometrischen Quellungsuntersuchungen (siehe Kapitel 4.2.3) kann eine Vernetzung klar belegt werden. Hinweise auf stattfindende Nebenreaktionen oder Abbau sind anhand der NMR-Spektren nicht erkennbar.

Bei UV-Bestrahlung mit 365 nm Wellenlänge sind deutliche Änderungen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zu verzeichnen. Es wurden hierfür Strahlendosen gewählt, die laut IR-Untersuchungen zu einer vergleichbaren Abnahme der BPMA-Bande führten, wie die Strahlendosen unter Einsatz von UV-Licht mit 254 nm. Die Pfeile in Abbildung 45 sollen die Stellen in den Spektren verdeutlichen, an denen diese Änderungen auftreten. Es entsteht eine Reihe undefinierter neuer Signale über das gesamte Spektrum hinweg. Dies ist bereits im Spektrum der mit  $50 \text{ J/cm}^2$  bestrahlten Probe ersichtlich und ist ein Beleg für die in der Probe stattfindenden Prozesse durch die UV-Bestrahlung. Diese Vielzahl an neuen Signalen deutet auf die Entstehung neuer chemischer Gruppen hin, welche in Folge verschiedener Reaktionen der UV-angeregten Carbonylgruppe des Benzophenonderivates entstehen. Ob es sich dabei um Produkte bzw. Nebenprodukte der Vernetzungsreaktionen handelt oder parallel zum Teil auch Degradationsprodukte entstehen, kann an dieser Stelle nicht klar differenziert werden.



**Abbildung 45:** Untersuchung des möglichen UV-induzierten Polymerabbaus von P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) mittels  $^1\text{H}$ -NMR; oben links: Bestrahlung mit 254 nm; oben rechts: Bestrahlung mit 365 nm; unten: Vergleich Ausgangsspektrum (blau) und Spektren bestrahlter Proben mit 254 nm (grün) und 365 nm (rot) mit je 3  $\text{J/cm}^2$  und 200  $\text{J/cm}^2$  (gleiche Abnahme der Carbonylbande des BPMA um 70% in IR-Spektren dünner Polymerfilme).



Die Unterschiede in den NMR-Spektren deuten darauf hin, dass die angeregten Prozesse bzw. Reaktionstypen in den Proben bei den unterschiedlichen Wellenlängen nicht gleich sind. In beiden Fällen findet eine Vernetzung statt. Die Abnahmen der C=O-Banden und der C-H-Banden sowie die Zunahmen der O-H-Banden in den IR-Spektren sind sowohl bei 254 nm als auch bei 365 nm zu beobachten. Licht der Wellenlänge 365 nm scheint jedoch Reaktionen anzuregen, die zu verschiedenen (Neben)Produkten führen, erkennbar an den entstehenden Protonensignalen in den NMR-Spektren. Diese Beobachtungen werden durch eine Vergilbung der bestrahlten NMR-Lösung sowie der selbsttragenden Filme gestützt.

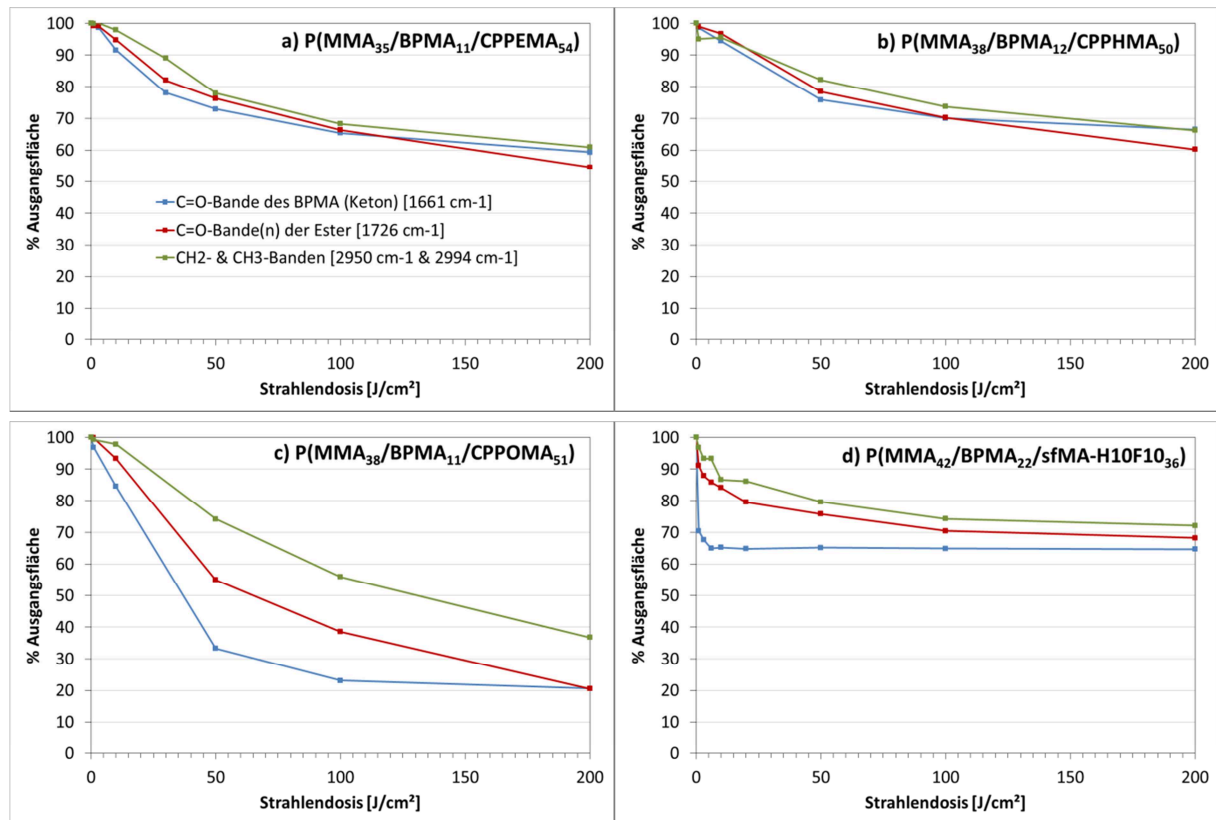
Mögliche Neben-/Abbaureaktionen, die bei Methacrylat-Copolymeren stattfinden können, sind zum Beispiel Verseifungen an den Estergruppen durch Wasser aus der Umgebung, induziert durch lokale Erwärmung in Folge der UV-Bestrahlung.

Aus den Untersuchungen lässt sich schlussfolgern, dass die Verwendung von UV-Strahlung der Wellenlänge 254 nm Vorteile gegenüber der längeren Wellenlänge hat. Zum einen findet die Vernetzung deutlich schneller statt, die nötigen Strahlendosen sind um ein Vielfaches geringer. Bei dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Gerät zur UV-Bestrahlung führt dies zu einer signifikanten Zeitersparnis. Die Einstrahldauer von beispielsweise 6 J/cm<sup>2</sup> der kurzwelligeren Strahlung (254 nm) dauert nur wenige Minuten, während für einen vergleichbaren Fortschritt der Vernetzung Energiedosen von mehreren hundert J/cm<sup>2</sup> der langwelligeren Strahlung (365 nm) nötig sind, was mehrere Stunden bis Tage in Anspruch nimmt. Ein signifikanter Einfluss der verwendeten UV-Strahlung und entsprechender Vernetzungsprodukte auf die dielektrischen Eigenschaften konnte nicht beobachtet werden.

### **Bestrahlung von P(MMA/BPMA/CPMA) und P(MMA/BPMA/sfMA-H10F10) mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm**

Als nächstes wurden die Vernetzungsprozesse in Copolymeren mit selbstorganisierenden Seitenketten untersucht (Abbildung 46). Dabei ist festzustellen, dass die Abnahme der C=O-Bande des BPMA zum einen insgesamt geringer ist und zum anderen höhere Strahlendosen als bei den isotropen Copolymeren notwendig sind. Die scheinbar gehinderte Vernetzungsreaktion wird auch anhand des Verhaltens selbsttragender Polymerfilme in Lösungsmitteln wie Chloroform, welches ein sehr gutes Lösungsmittel für die Polymere im nativen Zustand ist, deutlich. Während die isotropen Polymere nach Vernetzung stabile und in Chloroform unlösliche Filme bilden, sind die selbstorganisierenden Copolymere nach Bestrahlung zwar nicht mehr in Chloroform löslich, sind aber als Film nicht stabil und zerfallen in kleinere unlösliche Bruchstücke (Abbildung 47). Die langen und verhältnismäßig starren Seitenketten scheinen zum einen die Möglichkeit der Reaktion zwischen Vernetzereinheit und Gruppen anderer Polymerketten zu behindern und führen zusätzlich durch Steifheit zur Versprödung der Filme. Die Unvollständigkeit der Vernetzung bzw. die Instabilität der Filme könnte auch darauf zurückzuführen sein, dass es sich nicht um eine ideal statistische Verteilung der Comonomere handelt, sondern diese in kürzeren (statistisch verteilten) Blöcken vorkommen.

Das hätte zur Folge, dass die Vernetzungspunkte nicht ideal verteilt sind und die erzielte Stabilität der Filme beeinträchtigt wird.



**Abbildung 46:** Relative Abnahme der Ausgangsflächen ausgewählter Banden im unbestrahlten Polymerfilm ( $d \approx 600$  nm) zur Kontrolle der UV-Vernetzungsprozesse in Copolymeren mit selbstorganisierenden Comonomeren bei 254 nm: a) P(MMA<sub>35</sub>/BPMA<sub>11</sub>/CPPEMA<sub>54</sub>) (Wafer 264), b) P(MMA<sub>38</sub>/BPMA<sub>12</sub>/CPPHMA<sub>50</sub>) (Wafer 265), c) P(MMA<sub>38</sub>/BPMA<sub>11</sub>/CPPOMA<sub>51</sub>) (Wafer 266), d) P(MMA<sub>42</sub>/BPMA<sub>22</sub>/sfMA-H10F10<sub>36</sub>) (Wafer 267).



**Abbildung 47:** Selbsttragende Polymerfilme der UV-vernetzbaaren Copolymeren P(MMA<sub>91</sub>/BPMA<sub>9</sub>) (AB07, links) und P(MMA<sub>38</sub>/BPMA<sub>12</sub>/CPPHMA<sub>50</sub>) (AB20, rechts) nach UV-Vernetzung in Chloroform.

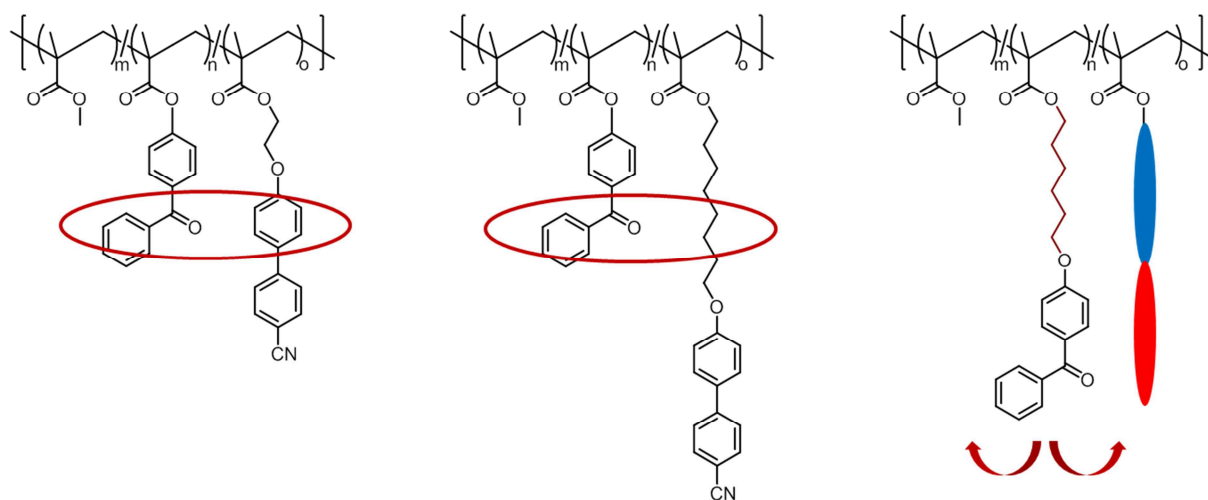
Bei Copolymeren mit CPPEMA und CPPHMA kommt es zur sterischen Hinderung durch die Seitenketten dieser Comonomere. Der BPMA-Rest kann durch verminderte Beweglichkeit und mangelnden Kontakt mit den nötigen Reaktionspartnern, nicht oder nur vermindert mit



den  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Methacrylateinheiten (Hauptkette) reagieren. Es kommt zu weniger Vernetzungspunkten, nachgewiesen anhand der IR-Spektren in Abbildung 46. Dass es bei Copolymeren mit CPPOMA zu stärkeren Abnahme der BPMA- $\text{C}=\text{O}$ -Bande kommt, liegt vermutlich an der Länge des Octylspacers. Dieser hindert die Vernetzerspezies ebenfalls, mit den Methyl- und Methylengruppen des Polymerrückgrates zu reagieren, jedoch scheint hier die Seitenkette lang genug zu sein, dass der BPMA-Rest mit den  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Spacers reagieren kann. Schematisch wird dies in Abbildung 48 verdeutlicht. Im Falle von CPPEMA und CPPHMA sind die Seitenketten offenbar für diesen Effekt nicht genügend lang. Copolymere mit sfMA-H10F10 scheinen einen ähnlichen Effekt wie Copolymere mit CPPOMA aufzuweisen. Hier nimmt die Bande der  $\text{C}=\text{O}$ -Bindung vom BPMA zu Beginn der Bestrahlung relativ schnell ab, stagniert jedoch bei circa 65% Restgehalt völlig. Dies ist wiederum mit der Steifheit dieser Copolymere zu begründen (mangelnde Flexibilität aufgrund des strukturbestimmenden Charakters der H10F10-Seitenkette).

Die Einführung eines Alkylspacers zwischen der Hauptkette und der Vernetzereinheit soll letzterer zu mehr Flexibilität verhelfen und somit das Problem lösen. Untersuchungen dazu werden außerhalb des Rahmens dieser Arbeit in der Arbeitsgruppe bereits durchgeführt.

Die gehinderte Vernetzung spiegelt sich drastisch in den dielektrischen Eigenschaften, besonders in den Durchbruchspannungen, wieder (siehe Kapitel 4.6.2).

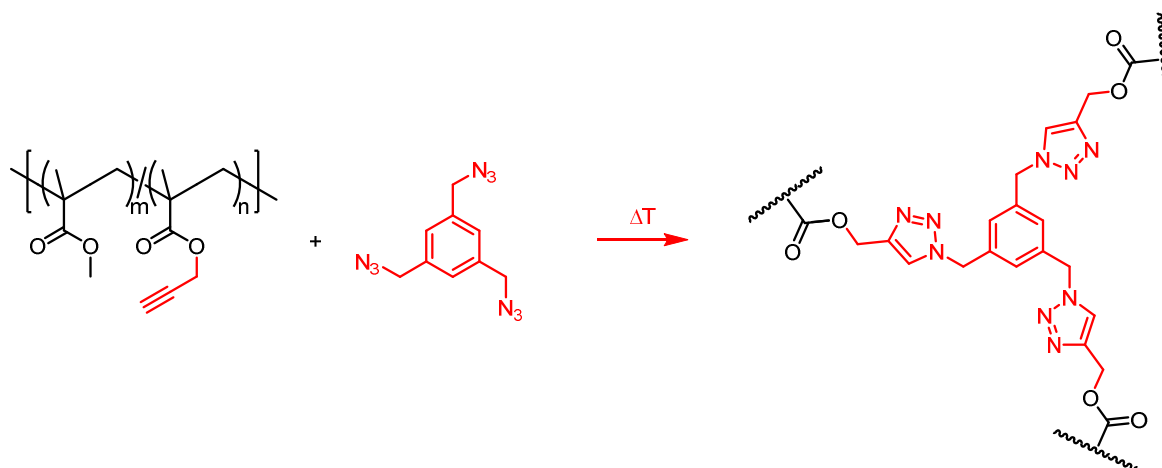


**Abbildung 48:** Schematische Darstellung der sterischen Hinderung der Vernetzungsreaktion von BPMA durch die selbstorganisierenden Comonomere/Seitenketten CPPAMA (links und Mitte) sowie einer Möglichkeit zur Erhöhung der Flexibilität des Vernetzers mit Hilfe von Alkylspacern zur besseren Zugänglichkeit für die Vernetzung.

#### 4.2.2 Thermische Vernetzung mittels Propargylmethacrylat und TAMB

In diesem Abschnitt wird die thermische Vernetzungsreaktion zwischen dem Comonomer Propargylmethacrylat (PgMA) innerhalb der Polymerkette und dem zugesetzten niedermolekularen Cross-Linker 1,3,5-Tris(azidomethyl)benzen (TAMB) untersucht (Abbildung 49). Die

Verfolgung der Reaktion erfolgte mittels RAMAN- und FT-IR-Spektroskopie jeweils bei 100 °C und 130 °C. Für Applikationen auf Substraten wie Silicium oder Glas sind höhere Temperaturen zur schnelleren und vollständigeren Reaktion anwendbar. Für den Einsatz auf flexiblen Substraten wie beispielsweise PET-Folie ( $T_g = 78\text{ °C}$ ,  $T_m = 255\text{ °C}$ ) oder PEN-Folie ( $T_g = 120\text{ °C}$ ,  $T_m = 263\text{ °C}$ )<sup>[185]</sup> ist die Untersuchung der Vernetzungsreaktion bei moderaten Temperaturen sinnvoll. Außerdem wird die Gefahr der thermischen Degradation der Methacrylat-Copolymere geringer. Gemäß TGA-Untersuchungen liegt die erste Abbaustufe für P(MMA<sub>84</sub>/PgMA<sub>16</sub>) bei 182 °C.



**Abbildung 49:** Thermisch induzierte Vernetzungsreaktion der C-C-Dreifachbindungen des PgMA (hier im P(MMA/PgMA)-Copolymer) mit dem niedermolekularen Additiv TAMB unter Bildung von Triazolringen.

Diese Strategie bietet eine Möglichkeit zur katalysatorfreien, thermisch induzierten Click-Reaktion zwischen den C-C-Dreifachbindungen des PgMA und den Azidgruppen des TAMB unter Bildung von 1,2,3-Triazolen (1,3-dipolare Azid-Alkin-Cycloaddition). Dabei ist die Bildung der regioisomeren 1,4- und 1,5-disubstituierten 1,2,3-Triazole möglich, wobei die jeweiligen Anteile sowohl von den elektronischen als auch den sterischen Gegebenheiten abhängen.<sup>[121,122]</sup>

C. KIM et al.<sup>[49]</sup> haben die von ihnen untersuchten Vernetzungsreaktionen bei 110 °C durchgeführt und berufen sich dabei darauf, dass diese Temperatur für eine Vielzahl von Plastiksubstraten geeignet sei<sup>[185]</sup>. Der in der vorliegenden Arbeit gewählte Temperaturbereich von 100 - 130 °C ist vergleichbar. Andere Strategien mit deutlich höheren Vernetzungstemperaturen (siehe 2.3.3) schränken die Wahl der Copolymer-Systeme sowie der Polymersubstrate aufgrund deren thermischer Eigenschaften und möglicher Degradation ein.

Mittels RAMAN-Spektroskopie kann die Abnahme der Alkinbande bei  $2130\text{ cm}^{-1}$  sowie der Azidschulter bei  $2100\text{ cm}^{-1}$  betrachtet werden (Abbildung 50). Im Zuge der Reaktion entsteht außerdem die Bande der C-C-Doppelbindung innerhalb des Triazolringes bei  $1557\text{ cm}^{-1}$ . Vollständige Spektren des Copolymers P(MMA<sub>84</sub>/PgMA<sub>16</sub>) sowie von TAMB sind im Anhang in Abbildung A24 und Abbildung A25 gezeigt.

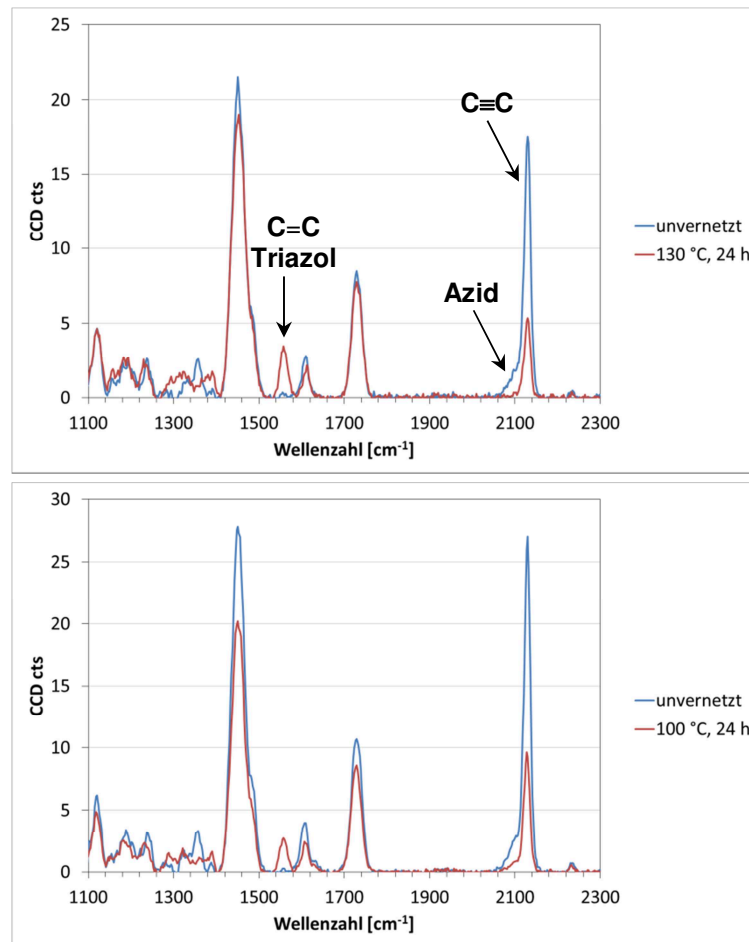


Abbildung 50: RAMAN-Spektren von unvernetzten (blau) und von vernetzten (rot) Polymerfilmen von (P(MMA<sub>84</sub>/PgMA<sub>16</sub>)) auf Si-Wafern; oben: Vernetzung bei 130 °C über 24 h (Wafer 239 & 240); unten: Vernetzung bei 100 °C über 24 h (Wafer 248).

Tabelle 25: Vergleich der thermischen Vernetzung bei 130 °C und 100 °C: Verhältnisse der absoluten Flächen  $A$  der Alkinbanden unvernetzter und vernetzter Proben; Verhältnisse der Banden der C-C-Doppelbindung im Triazol zur Alkinbandenfläche vor der Vernetzung.

Cross-Linking	$A(\text{C}\equiv\text{C})$	$A(\text{Triazol})$	$\frac{A(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{vernetzt}}}{A(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{unvernetzt}}}$	$\frac{A(\text{Triazol})_{\text{vernetzt}}}{A(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{unvernetzt}}}$
unvernetzt	1.676	---	---	---
vernetzt bei 130 °C	0.514	0.376	<b>0.307</b>	0.224
unvernetzt	2.576	---	---	---
vernetzt bei 100 °C	0.917	0.328	<b>0.356</b>	0.127

Flächen aus der 2. Ableitung der RAMAN-Spektren bestimmt

Nach einer Vernetzungszeit von 24 h bei 100 °C sind noch etwa 36% der ursprünglichen Fläche der Alkinbande vorhanden, während es nach Vernetzung bei 130 °C noch 31% sind (Tabelle 25). Wie zu erwarten, wurden bei höherer Temperatur etwas mehr Gruppen umgesetzt. Der Unterschied ist jedoch relativ gering. Außerdem wird aus den Spektren ersichtlich, dass bei 130 °C mehr Triazol entstanden ist (größere Fläche der C=C-Bande des Triazols).

Ebenso ist die Azidbande (Schulter links an der Alkinbande) nach 24 h bei 100 °C zwar kleiner geworden, aber noch vorhanden. Nach 24 h bei 130 °C ist sie nicht mehr erkennbar.

Das Verhältnis von PgMA im Copolymer zur beigesetzten Menge an TAMB ist 1 zu 1/3 mol/mol, das heißt, dass stöchiometrische Stoffmengen an Alkin- zu Azidgruppen vorliegen. Dennoch bleibt rund ein Drittel der Ausgangsfläche (unvernetzte Probe) der Alkingruppe nach erfolgter Vernetzung bei 130 °C zurück, obwohl die Azidschulter vollständig verschwunden ist. Hierfür gibt es mehrere mögliche Gründe. Wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben, können sich Azide thermisch unter Abspaltung von Stickstoff zu Nitrenen zersetzen, welche anschließend mit einer Vielzahl an möglichen Gruppen reagieren können (nicht nur mit Alkingruppen). Da es sich bei TAMB um eine Flüssigkeit handelt, ist es ebenso möglich, dass sich ein gewisser Prozentsatz bei erhöhter Temperatur verflüchtigt und für die Reaktion nicht mehr verfügbar ist. Ebenso nimmt mit fortschreitender Vernetzung die Beweglichkeit innerhalb des Polymerfilms ab, sodass es zu weniger effektiven Stößen zwischen Alkin- und Azidgruppen kommt. Dass nach Reaktion bei 100 °C mehr Alkingruppen verbleiben als bei 130 °C könnte daran liegen, dass bei dieser Temperatur die gewünschte 1,3-dipolare Cycloaddition weniger aktiviert wird, während Nebenreaktionen bereits stattfinden und bei 130 °C zusätzlich mehr Beweglichkeit der Ketten gegeben ist.

Der bei den beiden Temperaturen unterschiedliche Umsatz der C-C-Dreifachbindungen ist mit 36% zu 31% ist jedoch verhältnismäßig gering. Bei beiden Temperaturen haben etwa zwei Drittel der vorhandenen C≡C-Gruppen mit den Azidgruppen des TAMB reagiert. Ein signifikant höherer Umsatz ist kaum möglich, denn sobald zwei der drei Azidgruppen eines TAMB-Moleküls eine Reaktion eingegangen sind, ist die Mobilität des TAMB stark eingeschränkt. Durch diese Einschränkungen und die sich im Zuge der Vernetzung generell verringernde Kettenbeweglichkeit kann die dritte Azidgruppe eines TAMB-Moleküls mit hoher Wahrscheinlichkeit mit keiner Alkingruppe mehr reagieren.

Schlussfolgend kann festgehalten werden, dass sowohl eine Reaktionstemperatur von 130 °C als auch von moderaten 100 °C nachweislich zu einem Umsatz von etwa zwei Drittel der im Copolymer enthaltenen 16 mol% an C-C-Dreifachbindungen des PgMA führen und eine effektive Vernetzung gewährleisten.

Anhand der FT-IR-Spektren ist ergänzend zu den RAMAN-Ergebnissen durch Abnahme der Azidbande ersichtlich, dass eine Reaktion unter Beteiligung der Azidgruppen des TAMB stattfindet (Abbildung 51). Bei 100 °C verbleibt ein Rest, bei 130 °C verschwindet sie vollständig. Banden von Bindungsschwingungen, die den entstehenden Triazolringen zugeordnet werden könnten, sind in den IR-Spektren nicht erkennbar (Nachweis aber über RAMAN erfolgt), was an deren schwacher IR-Aktivität (schwache Intensität) und der Überlagerung mit anderen Banden zu begründen ist. Das Verschwinden der Alkinbande des PgMA sowie die Entstehung der C=C-Bande der Triazolringe ist mittels RAMAN-Spektroskopie zu beobachten und das Verschwinden der Azidbande des TAMB als schwache Schulter in RAMAN- und als deutliches Signal in IR-Spektren.

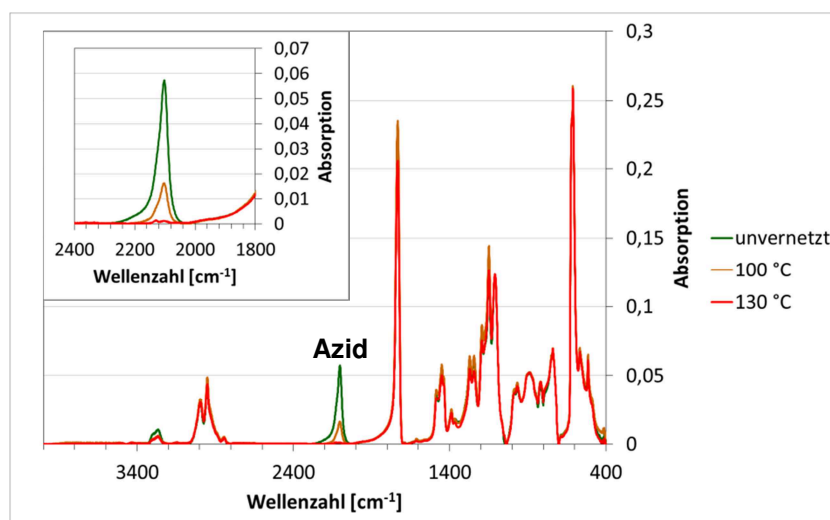


Abbildung 51: FT-IR-Spektren von unvernetzten (grün) und bei 100 °C (braun) bzw. 130 °C (rot) vernetzten P(MMA<sub>85</sub>/PgMA<sub>15</sub>)-Filmen (24 h) auf Si-Wafern mit Einschub zur Vergrößerung der Azid-Banden (Wafer 337 und 338).

### Selbstorganisierende Copolymere

In den FT-IR-Spektren der Copolymere mit den selbstorganisierenden Seitenketten-Comonomeren in Abbildung 52 ist nach thermischer Behandlung bei 130 °C ebenfalls eine vollständige Abnahme der Azidbande zu beobachten.

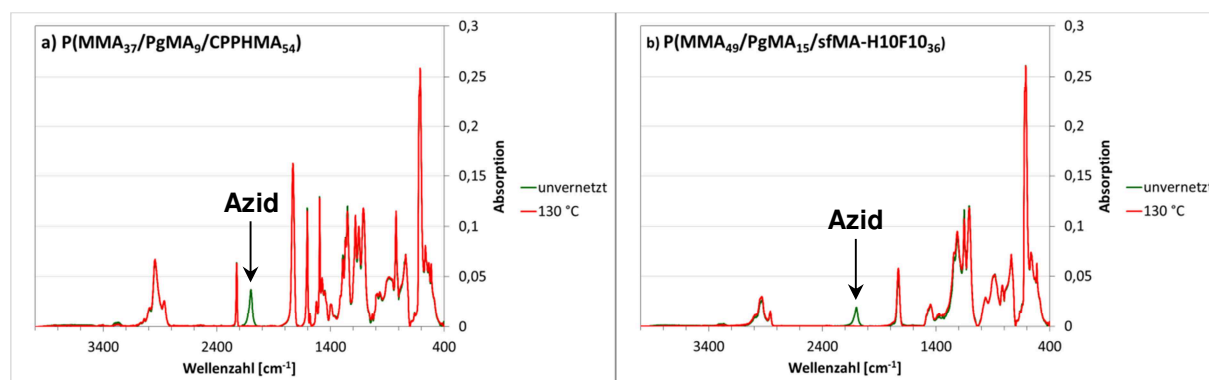
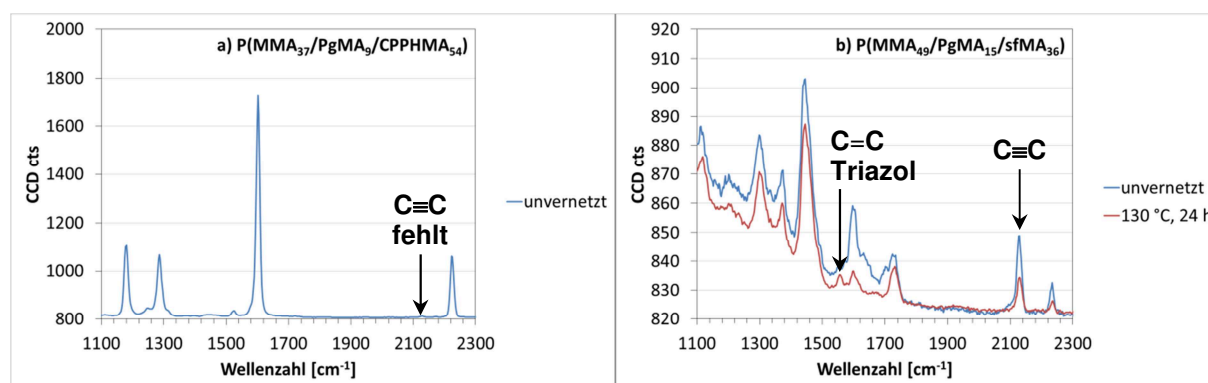


Abbildung 52: FT-IR-Spektren unvernetzter und thermisch vernetzter (24 h, 130 °C) Copolymerfilme mit selbstorganisierenden Seitenketten-Comonomeren CPPHMA und sfMA-H10F10 auf Si-Wafern; a) P(MMA<sub>37</sub>/PgMA<sub>9</sub>/CPPHMA<sub>54</sub>) (AB23, Wafer 339) und b) P(MMA<sub>49</sub>/PgMA<sub>15</sub>/sfMA-H10F10<sub>36</sub>) (AB65, Wafer 340).

Ein Problem stellte jedoch der Nachweis der Reaktion mittels RAMAN-Spektroskopie dar. Im Spektrum des Copolymers P(MMA<sub>37</sub>/PgMA<sub>9</sub>/CPPHMA<sub>54</sub>) war die charakteristische Bande der C-C-Dreifachbindung des PgMA nicht erkennbar (Abbildung 53). Der Nachweis dafür, dass PgMA in die Copolymerstruktur eingebaut wurde, erfolgte jedoch zweifelsfrei durch die zugehörigen Protonensignale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (siehe Anhang). Der Grund für das Fehlen der Bande ist derzeit noch unklar.

Im RAMAN-Spektrum des Copolymers  $P(\text{MMA}_{49}/\text{PgMA}_{15}/\text{sfMA-H10F10}_{36})$  ist die Bande der C-C-Dreifachbindung bei  $2130\text{ cm}^{-1}$  sichtbar (Abbildung 53). Nach erfolgter thermischer Vernetzung mit TAMB über 24 h bei  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  kann auch die Bande der C-C-Doppelbindung innerhalb des Triazolrings bei  $1556\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden. Jedoch ist sie im Vergleich zu dem bereits diskutierten isotropen Copolymer  $P(\text{MMA}_{84}/\text{PgMA}_{16})$  schwächer. Die Gründe hierfür sind äquivalent zu den bereits unter 4.2.1 diskutierten Effekten. Auch hier soll eine verbesserte Flexibilität durch Einführung eines Alkylspacers zwischen Polymerhauptkette und der C-C-Dreifachbindung die Vernetzungsreaktion begünstigen.



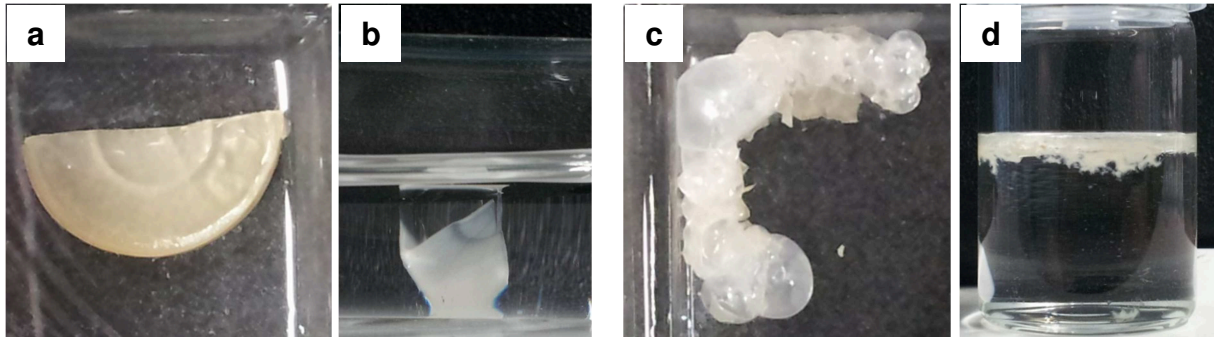
**Abbildung 53:** RAMAN-Spektren unvernetzter und thermisch vernetzter (24 h,  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) Copolymerfilme mit selbstorganisierenden Seitenketten-Comonomeren CPPHMA und sfMA-H10F10 auf Si-Wafern; a)  $P(\text{MMA}_{37}/\text{PgMA}_9/\text{CPPHMA}_{54})$  (AB23, Wafer 366) und b)  $P(\text{MMA}_{49}/\text{PgMA}_{15}/\text{sfMA-H10F10}_{36})$  (AB65, Wafer 367).

Dass jedoch bei beiden Copolymeren mit selbstorganisierenden Seitenketten, auch bei  $P(\text{MMA}_{37}/\text{PgMA}_9/\text{CPPHMA}_{54})$ , eine Reaktion stattgefunden hat, ist zum einen indirekt daran nachweisbar, dass selbsttragende Filme nach der Vernetzungsreaktion eine Unlöslichkeit in zuvor guten Lösungsmitteln zeigen (siehe Abbildung 54). Weiterhin ist an den gemessenen Durchbruchfeldstärken ersichtlich, dass während der thermischen Behandlung in Gegenwart von TAMB eine Reaktion stattgefunden haben muss, da die Werte zwar nicht den Zielvorgaben entsprechend hoch sind, jedoch höher, als für native Polymerfilme ohne Vernetzungsreaktion mit TAMB. Weitere Versuche zur Klärung dieses Sachverhaltes werden außerhalb des Rahmens dieser Arbeit in der Arbeitsgruppe fortgeführt.

Sowohl anhand von FT-IR- als auch RAMAN-Untersuchungen von PMMA-Filmen, denen 10 mol% TAMB zugesetzt wurden, war nach der thermischen Behandlung bei  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein vollständiges Verschwinden der zum TAMB gehörigen Banden zu verzeichnen, ohne dass neue Banden in den Spektren entstanden sind. Dies ist ein Indiz dafür, dass das TAMB ohne einen passenden Reaktionspartner durch die erhöhte Temperatur lediglich zu verdampfen scheint.

Auch bei thermisch vernetzten selbsttragenden Polymerfilmen waren ähnliche Effekte wie bei der UV-Vernetzung zu beobachten. Selbsttragende Filme der isotropen Copolymere waren im trockenen Zustand und auch in Lösung (in Chloroform) vollkommen stabil und

unlöslich, während Copolymere mit selbstorganisierenden Seitenketten zwar nach der Vernetzung nicht mehr löslich waren, aber wie bereits beschrieben in kleinere unlösliche Stückchen zerfallen sind, was auf die gehinderte Vernetzung, den statistisch blockhaften Einbau der Comonomere sowie die Steifheit der Seitenketten (spröde Filme) zurückgeführt werden kann (Abbildung 54).



**Abbildung 54:** Selbsttragende Polymerfilme (a und c) der thermisch vernetzten Copolymere P(MMA<sub>90</sub>/PgMA<sub>10</sub>) (AB21, a und b) und P(MMA<sub>37</sub>/PgMA<sub>9</sub>/CPHMA<sub>54</sub>) (AB23, c und d) nach Vernetzung in Chloroform (b und d).

#### 4.2.3 Ellipsometrische Untersuchungen zur Quellung vernetzter Polymerfilme

Weiterführende Untersuchungen an vernetzten Polymerfilmen hinsichtlich ihrer Stabilität gegenüber organischen Lösungsmitteln wurden durch *in situ* Quellungsuntersuchungen mittels Ellipsometrie an dünnen Filmen auf Siliciumwafern durchgeführt. Von Interesse ist dabei vor allem die Quellung in z-Richtung, also die Zunahme der Filmdicke  $d$ , weswegen sich ellipsometrische Messungen zur Schichtdickenbestimmung unter Einfluss eines Lösungsmittels gut eignen. Eine Bestimmung der Quellung/Ausdehnung in alle drei Raumrichtungen ist mit dieser Methode nicht gegeben und auch nicht Ziel der Untersuchung. Eine klassische Charakterisierung wie sie bei Netzwerkpolymeren zur Quellungsmessung vorgenommen werden kann, beispielsweise durch gravimetrische oder volumetrische Bestimmung der Menge an aufgenommenem Quellungsmittel<sup>[186]</sup>, war nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Für die Quellungsuntersuchungen mittels Ellipsometrie ist die Wahl geeigneter Lösungsmittel durch Faktoren wie einen vom Polymer ausreichend verschiedenen Brechungsindex (optischer Kontrast) sowie einer möglichst geringen Flüchtigkeit begrenzt. Tabelle 26 zeigt eine Auswahl potentieller Lösungsmittel. Anhand der Daten kristallisiert sich Butylacetat (ButAc) als geeignet heraus. Der Brechungsindex ist von dem der beiden Copolymere ausreichend verschieden und der Dampfdruck sowie der Siedepunkt deuten auf eine geringe Flüchtigkeit hin. Betrachtet man die Löslichkeitsparameter  $\delta$ , berechnet mittels Inkrementrechnung (siehe Anhang), zeigt sich, dass Butylacetat mit  $17.8 \text{ MPa}^{1/2}$  einen ähnlichen Wert wie Chloroform mit  $17.9 \text{ MPa}^{1/2}$  aufweist. Die Werte für die Copolymere liegen bei  $20.5\text{--}21.6 \text{ MPa}^{1/2}$ . Je geringer die Differenz der Löslichkeitsparameter ausfällt, desto besser geeignet ist ein Lösungsmittel. Chloroform ist bekannter Maßen aus Laborversuchen heraus



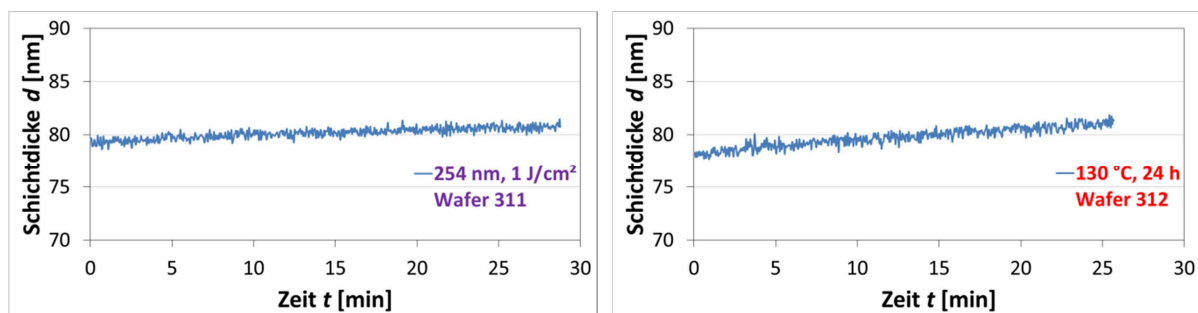
sowie laut berechneten  $\delta$ -Werten ein für diese Polymere gut geeignetes Lösungsmittel, was folglich und nachweislich auch für Butylacetat gilt. Butylglycol (Ethylenglycolmonobutylether) wurde in die Reihe mit aufgenommen und getestet, da beispielsweise Silbernanopartikelintinte (zum Drucken von Silberelektroden) aus einer Mischung von Glycolethern gedruckt wird (genaue Zusammensetzung nicht bekannt).

**Tabelle 26: Brechungsindizes  $n_D$  der Copolymere P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) und P(MMA<sub>84</sub>/PgMA<sub>16</sub>) sowie einer Auswahl an Lösungs-/Quellungsmitteln und deren Dampfdrücke  $p$  und Siedepunkte  $K_p$ .**

Substanz	$n_D$	$p$ [hPa] (20 °C) <sup>[187]</sup>	$K_p$ [°C] <sup>[188]</sup>
P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> )	1.527-1.553*	-	-
P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )	1.516-1.522*	-	-
Aceton	1.359 <sup>[189]</sup>	245	56
Ethylacetat	1.370 <sup>[189]</sup>	97	77
<b>Butylacetat</b>	<b>1.394</b> <sup>[190]</sup>	<b>20</b>	<b>127</b>
<b>Butylglycol</b>	<b>1.418</b> <sup>[190]</sup>	<b>&lt; 1</b>	<b>171</b>
Dichlormethan	1.424 <sup>[189]</sup>	471	41
Chloroform	1.443 <sup>[189]</sup>	213	61
Toluen	1.496 <sup>[189]</sup>	29	111

\*@632.8 nm mittels Ellipsometrie gemessen

Die Ergebnisse in Abbildung 55 und Tabelle 27 zeigen klar den Erfolg der Vernetzungen. Sowohl thermisch als auch UV-vernetzte Proben weisen in ButAc über einen Zeitraum von bis zu 30 min eine Zunahme der Schichtdicke um nur etwa 2-4% auf. Dabei liegt der Gerätefehler bei  $\pm 1$  nm. Es kann also geschlossen werden, dass es in Folge der Vernetzung zu keiner signifikanten Quellung der Filme im gegebenen Lösungsmittel kommt. Damit eignen sich diese Copolymere nachweislich für Lösungsverfahren und Druckprozesse. Die Zeitdauer der Messung von etwa 25 min ist dahingehend angemessen, da die Filme zum Beispiel beim Drucken von Elektrodenmaterial den jeweiligen Lösungsmitteln ebenfalls nur wenige Minuten ausgesetzt sind, bevor Trocknungsprozesse angeschlossen werden. Auch im Falle des Butylglycols ist weder eine Löslichkeit der Copolymere noch eine Quellung der vernetzten Polymerfilme zu verzeichnen gewesen.



**Abbildung 55: Zeitlicher Verlauf der Zunahme der Schichtdicke vernetzter Polymerfilme auf Si-Wafern in Butylacetat (*in situ*).**



**Tabelle 27: Quellungsuntersuchungen der Polymere P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) (AB94) und P(MMA<sub>84</sub>/PgMA<sub>16</sub>) (AB92) mittels Ellipsometrie (*in situ*) in Butylacetat unter Betrachtung der Filmdicke  $d_{\text{Film}}$ .**

Polymer (Wafer)	Vernetzung	$d$ [nm] vor Quellung	$d$ [nm] nach Quellung	prozentuale Zunahme
P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> ) (Wafer 312)	130 °C, 24 h	78	81	3.8% (25 min)
P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> ) (Wafer 364)	100 °C, 24 h	82	85	3.7% (20 min)
P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> ) (Wafer 311)	254 nm, 1 J/cm <sup>2</sup>	79	81	2.5% (29 min)
P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> ) (Wafer 363)	365 nm, 30 J/cm <sup>2</sup>	75	77	2.7% (15 min)

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die spektroskopisch nachgewiesenen Vernetzungen, sowohl thermischer und auch strahleninduzierter Natur, auch zu deutlich erhöhter Lösungsmittelstabilität der Polymerfilme führen. In Lösungsmitteln, in denen die Polymere in nativer Form gut löslich sind und aus denen sie beispielsweise durch Spincoating verarbeitet werden können, sind sie nach der Vernetzung unlöslich und weisen nahezu keine Quellung auf. Diese Lösungsmittelstabilität ist entscheidend für die Herstellung der elektronischen Bauteile wie organischen Dünnschichttransistoren. Beim Abscheiden weiterer Komponenten (Halbleiter oder Elektroden) auf dem Dielektrikum darf sich dieses nicht Lösen und möglichst keine Quellung zeigen, da andernfalls Verunreinigungen in die dielektrische Schicht eindiffundieren können. Solche Verunreinigungen können zum Beispiel Ionen oder Nanopartikel sein, wie sie unter anderem in Tintenformulierungen zum Inkjet-Druck von Elektroden vorkommen (Silberneodekanoat, Silbernanopartikelintente) und würden die isolierenden/dielektrischen Eigenschaften signifikant beeinträchtigen.

### 4.3 BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel und Nanokomposite

Zur Realisierung von high- $k$  Dielektrika wurden Polymer-Nanokomposite mit anorganischen high- $k$  Nanopartikeln hergestellt. Aufgrund der sehr hohen Permittivität von Bariumtitanat von etwa 500-6900<sup>[21]</sup> für Bulkmaterial fiel die Wahl auf BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel. Die große Spannweite zwischen den publizierten relativen Permittivitäten von BaTiO<sub>3</sub> liegt in deren Abhängigkeit von Syntheseweg, Reinheit, Korngröße, Synthese- und Sintertemperatur und weiteren begründet. Aufgrund des Einsatzes in Dünnschichttransistoren, in denen dünne dielektrische Schichten realisiert werden sollen, wurde nach Methoden gesucht, möglichst kleine Nanopartikel (< 100 nm) zu synthetisieren.

BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel weisen hohe relative Permittivitäten auf, wenn sie in der tetragonalen Modifikation vorliegen. In diesem Zustand ist das Material ferroelektrisch. In der kubischen Modifikation ist Bariumtitanat paraelektrisch und verliert seine hohe relative Permittivität. Der Übergang zwischen der kubischen und der tetragonalen Form geschieht thermisch bei der Curie-Temperatur. Diese liegt für BaTiO<sub>3</sub> bei 120 °C bzw. für hochreines Material bei 130 °C. Oberhalb dieser Temperatur ist das Material kubisch. Das Titan befindet sich im Zentrum eines Oktaeders aus Sauerstoff (zentralsymmetrisch). Es gibt kein Dipolmoment und das Material ist nicht ferroelektrisch. Beim Unterschreiten der Curie-Temperatur findet eine Phasenumwandlung zur tetragonalen Modifikation statt. Diese ist eine verzerrte Perowskit-Struktur. Das Titan ist gegenüber dem Sauerstoff verschoben. Es entsteht ein Dipolmoment (Polarisation). Das Material ist somit ferroelektrisch und weist eine erhöhte relative Permittivität auf.<sup>[21,167,191]</sup>

Zusätzlich zur Abhängigkeit der vorliegenden Modifikation von der Temperatur muss bei Nanopartikeln die Partikelgröße kritisch betrachtet werden. Der sogenannte „size effect“ sagt aus, dass sich die relative Permittivität im Falle von Bariumtitanat für Nanopartikel ab circa 100 nm mit abnehmenden Partikeldurchmesser verringert<sup>[192,193]</sup>. Untersuchungen von WADA et al.<sup>[193]</sup> haben gezeigt, dass die kritische Partikelgröße im Bereich zwischen 17 nm und 40 nm liegt. Hier findet eine auf der Partikelgröße beruhende Phasenumwandlung von der tetragonalen in die kubische Modifikation statt, was, wie oben beschrieben, zum Verlust der „high- $k$ “-Eigenschaften führt. So berichten sie von einem Permittivitätsmaximum von etwa 15000 für Partikel um die 70 nm, konstanten 3300 für Partikeldurchmesser größer 300 nm und einer Permittivität von unter 200 für 17 nm große Partikel<sup>[192]</sup>. Auch HUANG et al.<sup>[168]</sup> publizierten relative Permittivitäten von 22-25 für 8-12 nm große Partikel und 34 für 25-30 nm Partikelgröße ( $f = 100$  kHz). Das heißt, auch BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel unterhalb der kritischen Partikelgröße (in kubischer Modifikation) weisen in Bezug auf viele Polymere, wie auch PMMA, eine höhere relative Permittivität auf. In Kombination mit Polymeren nimmt die resultierende Gesamtpermittivität des Polymer-Nanokomposites je nach dem Verhältnis von Polymer zu Nanopartikel jedoch weiter ab.

In der vorliegenden Arbeit wurden daher Synthesewege gewählt, die eine Steuerung der Primärpartikeldurchmesser zulassen, um deren Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften zu untersuchen.

### 4.3.1 Synthese und Modifizierung

Zur Synthese von BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel wurden verschiedene Methoden angewandt. Neben in dieser Arbeit synthetisierten Nanopartikeln wurde teilweise auch ein kommerziell erhältliches Produkt von Sigma Aldrich sowie Bariumtitanat-Bulkmaterial als Referenz untersucht. Die kommerziellen Nanopartikel weisen laut Hersteller eine Größe von unter 100 nm auf.

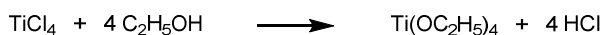
Zunächst werden die Synthesewege zur Herstellung von reinen Bariumtitanat-Nanopartikeln ohne Modifizierung diskutiert. Anschließend werden verschiedene Versuche zur Modifizierung der Partikeloberfläche behandelt.

Detaillierte Angaben zu den Reaktionsbedingungen sind den Tabellen im experimentellen Teil unter Kapitel 3.5.4 aufgeführt.

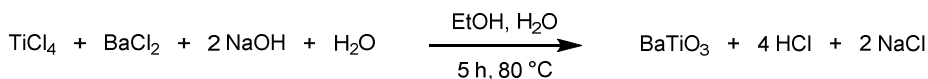
#### 4.3.1.1 Synthese von Bariumtitanat-Nanopartikeln

Eine der angewandten Synthesen erfolgte nach Vorschrift von GUANGNENG et al. <sup>[166]</sup> zur Darstellung von circa 20 nm großen Nanopartikeln durch Umsetzung von Titan(IV)chlorid mit Bariumchlorid (Abbildung 56). Mechanistisch kommt es durch Austausch der Chlorid- mit Ethanolat-Liganden zunächst zur Bildung von Titanium(IV)ethoxid. Anschließend kommt es zu Hydrolyse- und Kondensationsschritten und schließlich zur Bildung von BaTiO<sub>3</sub>.

##### Mechanismus



##### Bruttoreaktionsgleichung



**Abbildung 56:** Postulierter Mechanismus <sup>[166]</sup> und Bruttoreaktionsgleichung zur Synthese von BaTiO<sub>3</sub> ausgehend von TiCl<sub>4</sub> und BaCl<sub>2</sub>.

Mittels FT-IR und XRD konnte BaTiO<sub>3</sub> in der vorliegenden Arbeit als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Die Ausbeute lag bei 94-97% (Tabelle 20). Die durchschnittliche Primärpartikelgröße von etwa 20 nm konnte mittels SEM-Untersuchungen bestätigt werden. Die hergestellten Nanopartikel neigen jedoch sehr stark zur Agglomeration und konnten in

organischen Lösungsmitteln, die auch für die untersuchten Methacrylat-Copolymere geeignet sind, nicht homogen dispergiert werden.

NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup> setzten metallisches Barium mit Titanium(IV)isopropoxid in Benzylalkohol um, wie in Abbildung 57 übersichtsweise dargestellt. Gemäß Literatur resultieren daraus Partikel von 4-5 nm. Sowohl die Bildung von BaTiO<sub>3</sub> also auch die Partikelgröße von etwa 4-6 nm konnten in der vorliegenden Arbeit nachgewiesen und reproduziert werden. Die Ausbeute an Bariumtitanat betrug bis zu 81%.

Ein Mechanismus für diese Reaktion (Abbildung 58) wurde von NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup> sowie parallel in der Dissertation von GARNWEITNER <sup>[194]</sup> und auch im Buch „*Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents*“ von NIEDERBERGER und PINNA <sup>[195]</sup> publiziert.

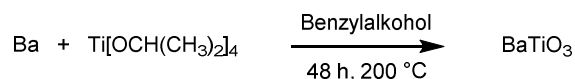


Abbildung 57: Synthese von BaTiO<sub>3</sub> ausgehend von Barium und Titan(IV)isopropoxid in Benzylalkohol.

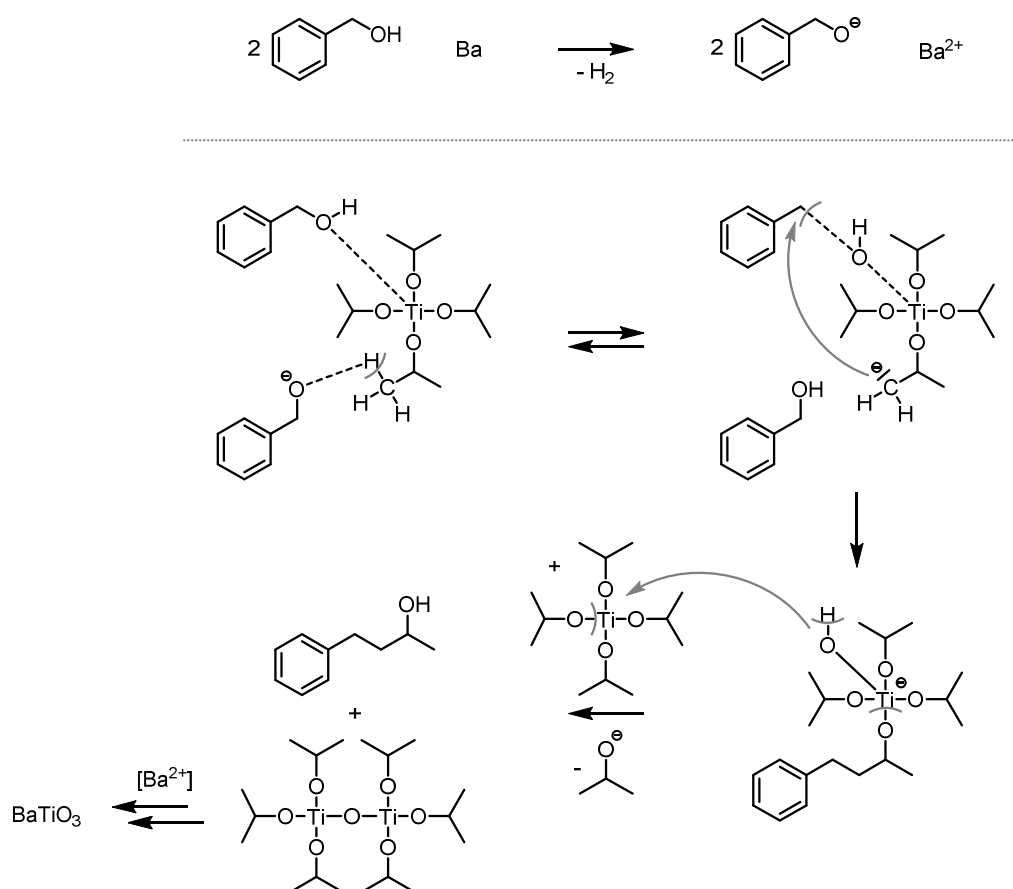


Abbildung 58: Postulierter Mechanismus <sup>[167]</sup> zur Synthese von BaTiO<sub>3</sub> ausgehend von metallischem Barium und Titanium(IV)isopropoxid in Benzylalkohol. Formierung von BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikeln ausgehend von der sich bildenden Ti-O-Ti-Spezies.

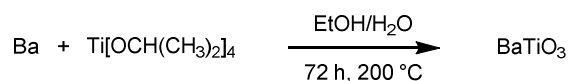
Hierbei handelt es sich um eine nicht-wässrige Methode. Im Zuge der Reaktion kommt es nachweislich zur stöchiometrischen Bildung von 4-Phenyl-2-butanol durch C-C-Bindungsknüpfung zwischen Benzylalkohol und Isopropanolat. Damit unterscheidet sich dieser Mechanismus von dem für nicht-wässrige halogenidfreie Systeme üblichen Weg unter Bildung organischer Ether ( $\equiv\text{M}-\text{OR} + \text{RO}-\text{M}\equiv \rightarrow \equiv\text{M}-\text{O}-\text{M}\equiv + \text{R}-\text{O}-\text{R}$ ).

Die Darstellung des postulierten Mechanismus endet mit der Bildung der Ti-O-Ti-Spezies, aus welcher sich durch weitere Reaktionen eine  $\text{TiO}_x$ -Matrix bildet. Ausgehend von dieser, soll sich schließlich (durch Diffusion des  $\text{Ba}^{2+}$  in die amorphe  $\text{TiO}_x$ -Matrix <sup>[196]</sup>) das  $\text{BaTiO}_3$  bilden.

Trotz aller Untersuchungen bezüglich der ablaufenden chemischen Reaktionen, sei es in wässrigen oder nicht-wässrigen Systemen, sind die Prozesse im Hinblick auf die Partikelbildung (Nukleation) noch nicht vollständig verstanden. <sup>[197]</sup>

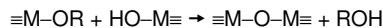
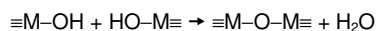
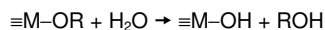
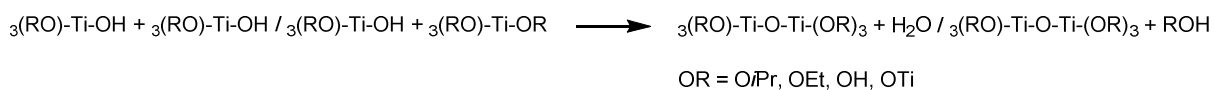
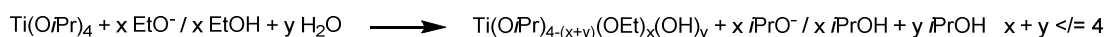
Bei genauer Betrachtung des dargestellten Mechanismus fällt eine Unstimmigkeit bezüglich der Stöchiometrie auf. Formell bildet sich  $\text{TiO}_2$  (formale Summenformel der  $\text{TiO}_x$ -Matrix). Bildet sich ausgehend von  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{TiO}_2$  schließlich  $\text{BaTiO}_3$ , so fehlen ohne Beteiligung weiterer Reaktionspartner formal zwei Sauerstoffatome. Auf diesen Sachverhalt wird in der Literatur jedoch nicht näher eingegangen.

HUANG et al. <sup>[168]</sup> setzten ebenfalls metallisches Barium mit Titanium(IV)isopropoxid um (Abbildung 59), jedoch nutzten sie Ethanol ( $\text{EtOH}$ ) beziehungsweise Ethanol/Wasser-Gemische als Lösungsmittel. Auch diese Synthesemöglichkeit wurde in der vorliegenden Arbeit angewandt und es konnten gute bis sehr gute Ausbeuten realisiert werden. Die Entstehung und Reinheit des hergestellten  $\text{BaTiO}_3$  wurde durch IR und XRD bestätigt. Durch unterschiedliche Zusammensetzung des Lösungsmittels konnte die Primärpartikelgröße gezielt gesteuert und so bei Zusammensetzungen von  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O} = 80/20$  v/v bzw.  $50/50$  v/v Nanopartikel mit Durchmessern von rund 26 nm bzw. 55 nm synthetisiert werden.



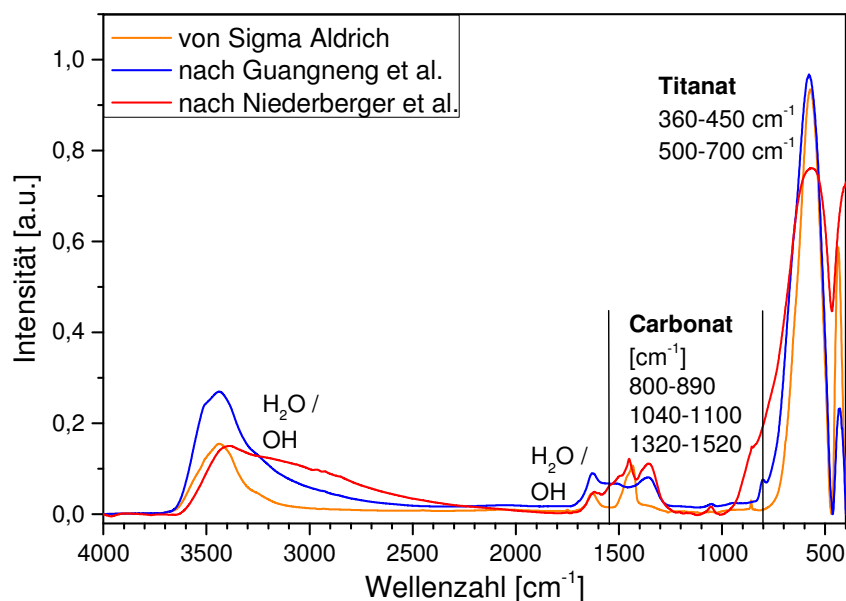
**Abbildung 59: Synthese von  $\text{BaTiO}_3$  ausgehend von Barium und Titan(IV)isopropoxid in Ethanol/Wasser.**

Bei dieser Synthese handelt es sich um eine wässrige Methode, bei der es zunächst zu Hydrolyse des metallorganischen Precursors und sich anschließenden Kondensationsreaktionen unter Abspaltung von Alkoholen oder Wasser kommt. Abbildung 60 zeigt zunächst die allgemeinen Grundreaktionen im halogenidfreien wässrigen Sol-Gel-Prozess sowie daraus abgeleitete mögliche Reaktionsschritte der nach HUANG et al. <sup>[168]</sup> durchgeführten Synthese.

allgemeiner Mechanismus <sup>[197]</sup>abgeleiteter Mechanismus

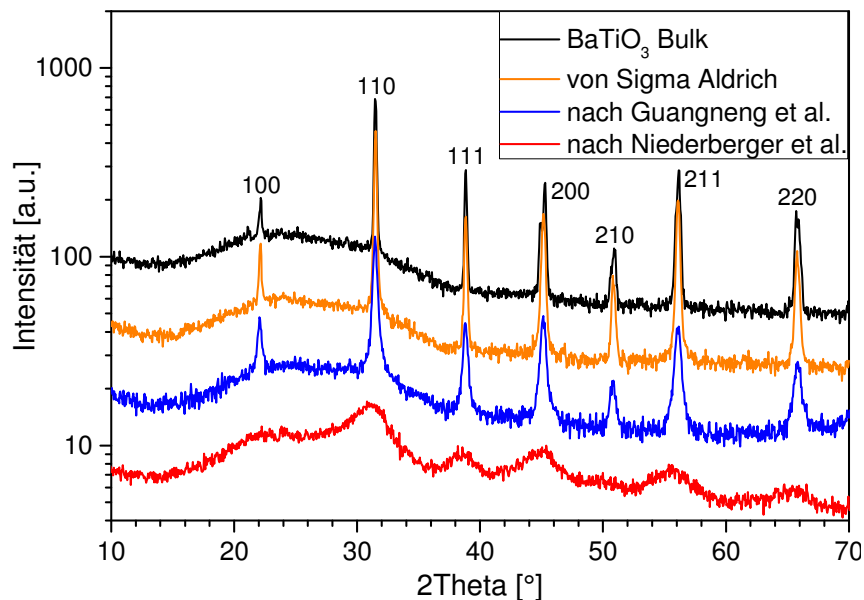
**Abbildung 60: Mechanismus zur Synthese von BaTiO<sub>3</sub> ausgehend von metallischem Barium und Titanium(IV)isopropoxid in Ethanol/Wasser, abgeleitet vom allgemeinen Mechanismus wässriger Sol-Gel-Chemie <sup>[197]</sup>.**

Der Nachweis für die Entstehung von Bariumtitanat erfolgte für alle in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Synthesemethoden mittels FT-IR-Spektroskopie und XRD (siehe Abbildung 61 und Abbildung 62). Die für Titanat charakteristischen IR-Banden liegen bei 360-450 cm<sup>-1</sup> und 500-700 cm<sup>-1</sup> <sup>[198]</sup>.



**Abbildung 61: IR-Spektrum von kommerziell erhältlichen BaTiO<sub>3</sub>-NPs (Sigma Aldrich), nach GUANGNENG et al. <sup>[166]</sup> synthetisierten BaTiO<sub>3</sub>-NPs und nach NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup> synthetisierten BaTiO<sub>3</sub>-NPs.**

Die Röntgenbeugung kann, zusätzlich zum Substanznachweis, auch als indirekter Nachweis sehr kleiner Nanopartikel herangezogen werden. So ist bei einer Partikelgröße ab ca. 20 nm bezogen auf die Breite der Reflexe kein signifikanter Unterschied zu größeren Partikeln oder Bulkmaterial erkennbar (siehe blaue Linie in Abbildung 62 sowie <sup>[166]</sup>). Partikel mit einer Größe von 10 nm oder weniger zeigen hingegen deutlich verbreiterte Reflexe (siehe rote Linie in Abbildung 62 sowie <sup>[167]</sup> und <sup>[168]</sup>). Größere Partikel weisen eine bessere Fähigkeit zur Kristallisation und daher schärfere Reflexe auf. Die in der Literatur angegebene und in der vorliegenden Arbeit durch TEM-Aufnahmen bestätigte Primärpartikelgröße von < 10 nm unter Verwendung der Methode nach NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup> führt entsprechend zu deutlich breiteren Röntgenreflexen. Die nach GUANGNENG et al. <sup>[166]</sup> hergestellten Nanopartikeln mit circa 20 nm Durchmesser zeigen scharfe Röntgenreflexe, die mit denen der kommerziellen Partikel von Sigma Aldrich (circa 76 nm) und den Reflexen von Bulkmaterial vergleichbar sind.



**Abbildung 62:** Röntgendiffraktogramme von BaTiO<sub>3</sub>-Bulkmaterial, kommerziell erhältlichen BaTiO<sub>3</sub>-NPs (Sigma Aldrich), nach GUANGNENG et al. <sup>[166]</sup> synthetisierten BaTiO<sub>3</sub>-NPs und nach NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup> synthetisierten BaTiO<sub>3</sub>-NPs.

Weitere Synthesemethoden, die jedoch nicht zur erfolgreichen Darstellung von BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikeln führten, waren die Umsetzung eines [Barium-2-ethylhexanoat-titan(IV)-penta-isopropoxid]-Komplexes in Anwesenheit von Ölsäure und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Diphenylether bei 100 °C nach O'BRIAN et al. <sup>[199]</sup>, sowie die Umsetzung von Titan(IV)isopropoxid mit Bariumhydroxid (Octahydrat) in Isopropanol bei 80 °C nach YOON et al. <sup>[200]</sup>. Die Methode nach O'BRIAN et al. liefert nach Aussagen der Autoren nur sehr geringe Ausbeuten an BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikeln. In der vorliegenden Arbeit konnte die Bildung von BaTiO<sub>3</sub> nicht nachgewiesen werden. Zudem wären die Partikel mit Ölsäure oberflächenmodifiziert und somit in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan dispergierbar, was ein für die hier untersuchten Methacrylat-Copolymere nicht geeignetes Lösungsmittel ist. Bei der Synthese nach YOON et al. entstand ebenfalls kein

BaTiO<sub>3</sub>, sondern BaCO<sub>3</sub> (nachgewiesen mittels FT-IR). Laut Vorschrift sollte die Synthese in der Glovebox durchgeführt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde außerhalb der Glovebox unter Inertgas gearbeitet. Scheinbar ist das System jedoch zu anfällig, sodass selbst Spuren an CO<sub>2</sub> (und H<sub>2</sub>O) unter Stickstoffatmosphäre zur Bildung des Carbonates geführt haben.

Es gibt zahlreiche weitere Synthesemethoden, die für diese Arbeit jedoch mehr oder weniger ungeeignet sind, da beispielsweise zu hohe Temperaturen entweder zur Synthese selbst (250-350 °C) <sup>[191,201]</sup> oder zur Calcination (400-1280 °C) <sup>[202]</sup> nötig sind, die Precursoren nicht erhältlich sind <sup>[203]</sup>, oder die resultierenden Primärpartikel oder Agglomerate zu groß sind, mit Hinblick auf die runter zu skalierende Filmdicke der dielektrischen Filme zur Steigerung deren Kapazität.

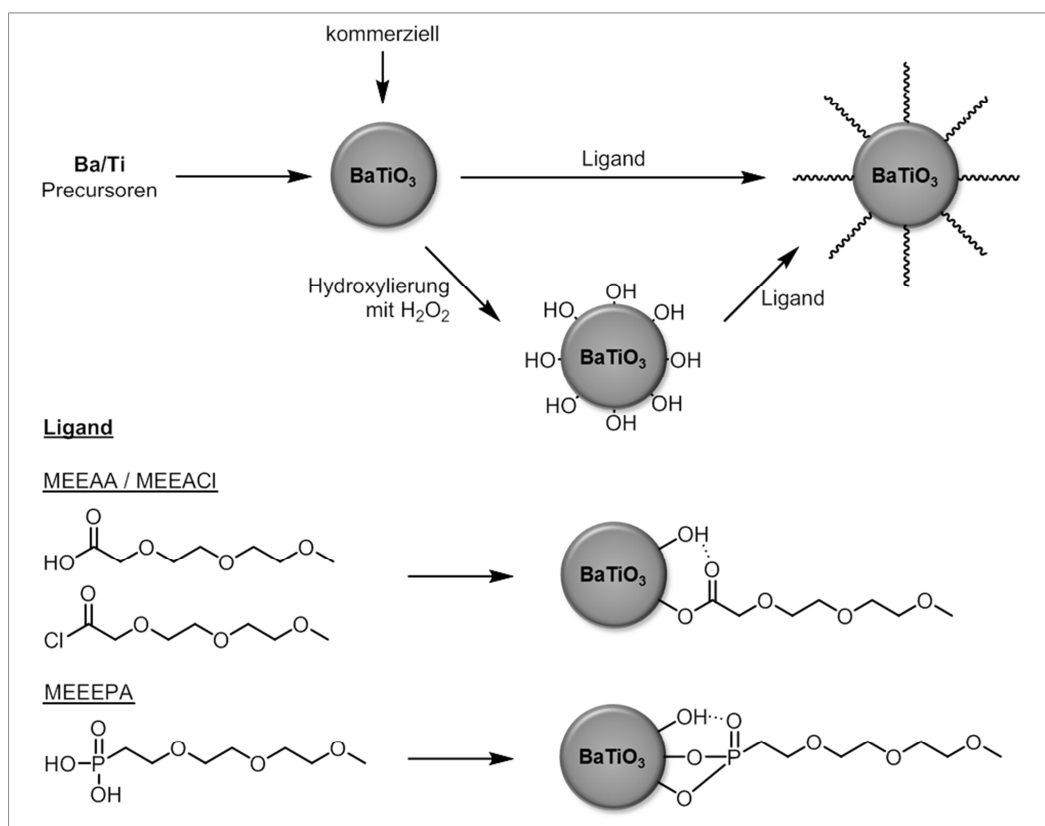
In den in dieser Arbeit zur Synthese verwendeten Methoden war in allen Fällen mehr oder weniger stark die Bildung von Agglomeraten zu beobachten. Dies stellt ein Problem für die Herstellung glatter dünner Filme dar. Zur Lösung dieser Problematik wurde versucht, die Nanopartikel an der Oberfläche chemisch zu modifizieren, um somit eine bessere Verteilung in organischen Lösungsmitteln sowie innerhalb der Polymermatrix zu gewährleisten. Diese Versuche werden im folgenden Kapitel diskutiert.

#### 4.3.1.2 Oberflächenmodifizierung von Bariumtitanat-Nanopartikeln

Abbildung 63 zeigt die verschiedenen Wege zur Oberflächenmodifizierung der unterschiedlich dargestellten beziehungsweise der kommerziell erhältlichen Bariumtitanat-Nanopartikel mit den verschiedenen Liganden sowie mit oder ohne vorangegangener Hydroxylierung.

Durch Anwendung einer Methode nach TAROATA et al. <sup>[171]</sup> konnte eine Agglomeration der synthetisierten BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel vermeiden werden. TAROATA et al. synthetisierten die Partikel in Anlehnung an die Vorschrift von NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup> und modifizierten diese mit 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]essigsäure (MEEAA). Dies geschah durch Zugabe von MEEAA zu den zuvor durch Zentrifugation gereinigten Nanopartikeln. Auf diesem vergleichsweise unkomplizierten Weg war schlagartig ein Aufklaren der Suspension zu beobachten. Somit konnten stabile Dispersionen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise PGMEA, MEK oder Toluol erreicht werden. Außerdem waren die modifizierten Partikel im Vergleich zu den unmodifizierten auch im Polymer deutlich besser dispergierbar. Der chemische Nachweis der Oberflächenmodifizierung erfolgte über FT-IR-Spektroskopie und TGA. Zusätzlich zur Carbonsäure MEEAA beschrieben KIM et al. <sup>[204]</sup> den Einsatz von {2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethyl}phosphonsäure (MEEPA). Sie verwendeten kommerzielle BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel und versetzten diese mit MEEAA oder MEEPA. Ihren Untersuchungen zu Folge, konnte eine Anbindung des Liganden nur unter Verwendung des Phosphonates beobachtet werden.





**Abbildung 63:** Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Oberflächenmodifizierung von BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikeln.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass sowohl mit MEEAA (Abbildung 64) als auch mit MEEEPA (Abbildung 65) eine Anbindung realisierbar war. Im FT-IR-Spektrum der mit MEEAA modifizierten Nanopartikel sind Banden der C-H-Valenzschwingung im Bereich von 2750 bis 3000 cm<sup>-1</sup> zu finden. Die Valenzschwingung der C=O-Bindung des Esters in den BaTiO<sub>3</sub>-MEEAA-Partikeln befindet sich bei 1598 cm<sup>-1</sup>. Die Verschiebung dieser Bande von 1752 cm<sup>-1</sup> (C=O der Carbonsäure des MEEAA) zu niedrigeren Wellenzahlen im an Nanopartikel gebundenen Ester kann durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken sowie durch den Einfluss des schweren Titans erklärt werden. Weiterhin sind die Banden in den Bereichen um etwa 1300 bis 1500 cm<sup>-1</sup> sowie 1000 bis 1200 cm<sup>-1</sup> jeweils den C-H-Deformationsschwingungen sowie den Ether-Bindungen (C-O-C, Valenzschwingung) zuzuordnen. Die Valenzschwingungen der OH-Gruppe der freien Carbonsäure im Bereich um 2400 bis 3200 cm<sup>-1</sup> sind nach erfolgter Modifikation nicht länger vorhanden.

Im FT-IR-Spektrum der mit MEEEPA modifizierten Nanopartikel sind die Banden der C-H-Valenzschwingungen des Liganden (2750 bis 3000 cm<sup>-1</sup>) ebenfalls vorhanden. Weiterhin sind Banden im Bereich 900 bis 1200 cm<sup>-1</sup> zu finden, welche den Valenzschwingungen der P=O- und P-O-Bindungen des Phosphonates zuzuordnen sind (1024 cm<sup>-1</sup> und 1104 cm<sup>-1</sup>). KIM et al. <sup>[204]</sup> beschreiben, dass sich diese Banden im an BaTiO<sub>3</sub> gebundenen MEEEPA geringfügig zu höheren Wellenzahlen verschieben (990-1010 cm<sup>-1</sup> und 1106 cm<sup>-1</sup> für freies MEEEPA; 1057 und 1140 cm<sup>-1</sup> für gebundenes). Dies kann anhand der vorliegenden Untersuchungen nur bedingt bestätigt werden. Diejenigen Banden, die der freie Ligand im Wellen-

zahlenbereich um  $1200$  bis  $1300\text{ cm}^{-1}$  aufweist, nehmen deutlich ab, was mit Beobachtungen von KIM et al. übereinstimmt. In diesem Bereich finden sich für gewöhnlich Banden mit Zugehörigkeit zur  $\text{P}=\text{O}$ -Bindung. Diese sind scheinbar, wie auch für die  $\text{C}=\text{O}$ -Bande des MEEAA gezeigt, im nanopartikelgebundenen Zustand zu geringeren Wellenzahlen verschoben und liegen mit im Bereich um  $900$  bis  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Es verbleiben die Banden der  $\text{C}-\text{H}$ -Bindungen im Bereich  $1300$  bis  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Das Fehlen der  $\text{PO}-\text{H}$ -Bande (Valenzschwingung) der freien Phosphonsäure bei  $2310\text{ cm}^{-1}$  im  $\text{BaTiO}_3$ -MEEPA-Spektrum kann als eindeutiger Nachweis für eine Modifizierung herangezogen werden.

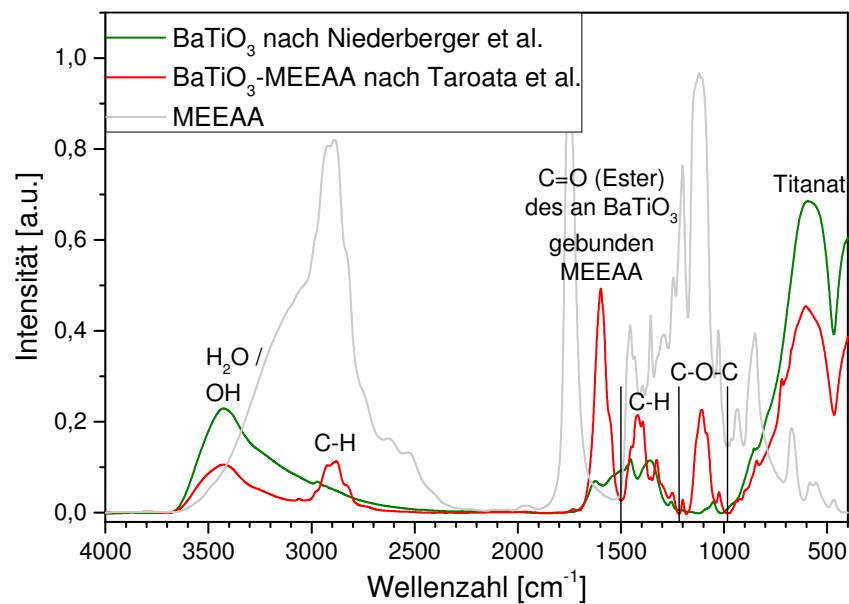


Abbildung 64: FT-IR-Spektren von  $\text{BaTiO}_3$ -Nanopartikeln (synthetisiert nach NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup>) und  $\text{BaTiO}_3$ -MEEAA-Nanopartikeln (modifiziert nach TAROATA et al. <sup>[171]</sup>).

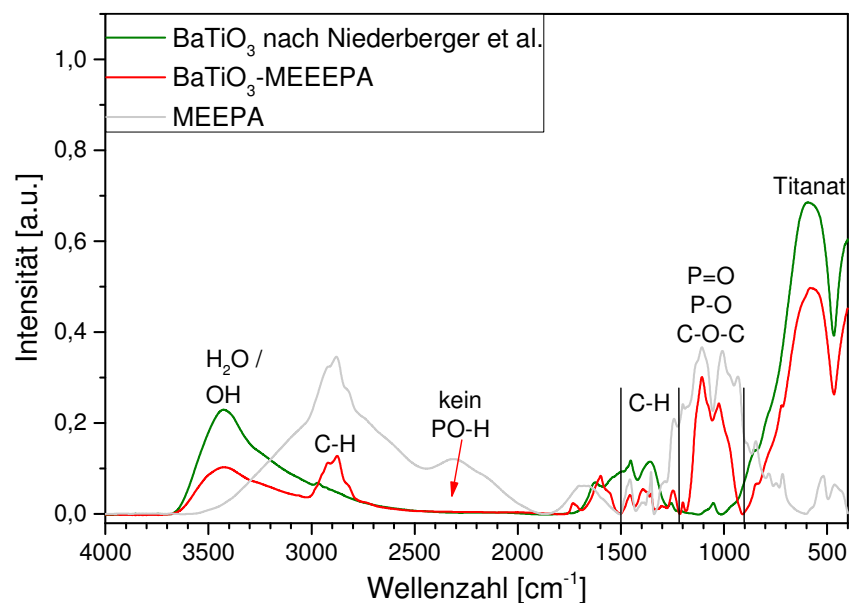


Abbildung 65: FT-IR-Spektren von  $\text{BaTiO}_3$ -Nanopartikeln (synthetisiert nach NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup>) und  $\text{BaTiO}_3$ -MEEPA-Nanopartikeln (vergleichbar modifiziert wie nach TAROATA et al. <sup>[171]</sup>).

Neben der FT-IR-Spektroskopie wurde die TGA als Untersuchungs- und Nachweismethode der Oberflächenmodifizierung herangezogen (Abbildung 66). Diese zeigt für unmodifizierte Nanopartikel (synthetisiert nach NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup>) einen Masseverlust von ca. 10% bis 800 °C. Die Abnahme der Masse im Bereich bis circa 225 °C ist auf an der Oberfläche physisorbiertes Wasser (und andere Lösungsmittelreste) zurückzuführen <sup>[171]</sup>. Der weitere Masseverlust bis 800 °C liegt an der Abspaltung chemisorbierter organischer Reste wie den in der Synthese befindlichen bzw. entstehenden Alkoholen (Benzylalkohol, 4-Phenyl-2-butanol) <sup>[167,171]</sup>. Kommerzielles BaTiO<sub>3</sub> von Sigma Aldrich zeigt bei 800 °C einen Rückstand von 99%. Der Erfolg der Oberflächenmodifizierung wird durch den signifikant höheren Masseverlust von 30% für die mit MEEAA-modifizierten und von 20% für die mit MEEPA-modifizierten Partikel deutlich. Ersteres stimmt exakt mit den von TAROATA et al. <sup>[171]</sup> publizierten Werten überein. Aus diesen Daten folgt, dass an der Partikeloberfläche etwa 20% MEEAA bzw. 10% MEEPA gebunden sind.

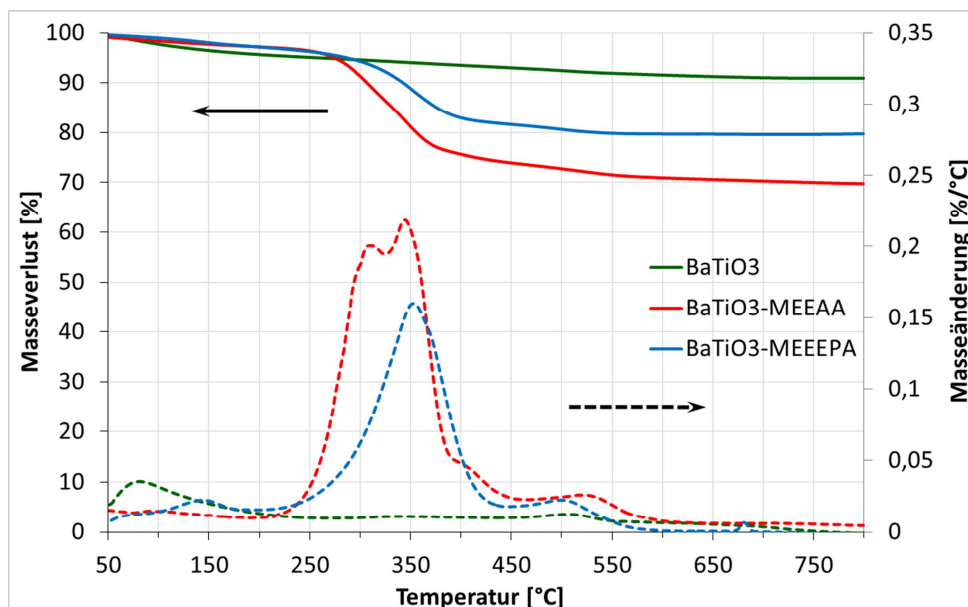


Abbildung 66: TGA-Kurven von BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikeln (synthetisiert nach NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup>) und mit MEEAA bzw. MEEPA modifizierten BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikeln (modifiziert nach TAROATA et al. <sup>[171]</sup>).

IR und TGA zeigen, dass sich sowohl die Carbonsäure MEEAA als auch die Phosphonsäure MEEPA an die Oberfläche der nach NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup> hergestellten BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel anbinden lassen. Somit kann die Aussage von KIM et al. <sup>[204]</sup> nicht bestätigt werden, dass dies nur mit dem Phosphonat möglich sei. An dieser Stelle ist jedoch noch einmal zu erwähnen, dass KIM et al. kommerzielle Nanopartikel verwendet haben. Weiterhin wurde gezeigt, dass sich MEEAA sogar in größeren Mengen an die Oberfläche des BaTiO<sub>3</sub> bindet. Außerdem zeigt sich auch, dass eine Dispersionen im Lösungsmittel PGMEA im Falle der MEEAA-modifizierten Partikel eine klare Lösung bildet, während die der MEEPA-modifizierten eine leichte Trübung aufweist (Hinweis auf Agglomerate). Näheres dazu wird im folgenden Unterkapitel diskutiert. Weitere Versuche zur Oberflächenmodifizierung wurden

aus diesen Gründen mit MEEAA bzw. mit dessen aktivierten Carbonsäurechlorid (MEEACl) durchgeführt.

In der vorliegenden Arbeit konnte bei Verwendung kommerzieller Nanopartikel (Sigma Aldrich) ohne zusätzliche Vorbehandlung (Hydroxylierung) weder mit MEEAA noch mit MEEPA eine Oberflächenmodifizierung realisiert werden (nachgewiesen mit TGA und FT-IR; siehe Tabelle 28). Zu begründen ist diese Beobachtung mit dem Fehlen funktioneller Gruppen zur Anbindung von Liganden an der Oberfläche der kommerziellen Partikel (siehe TGA-Untersuchungen: 99% Rückstand bei 800 °C).

**Tabelle 28: Versuche zur Modifikation der Oberfläche von BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikeln.**

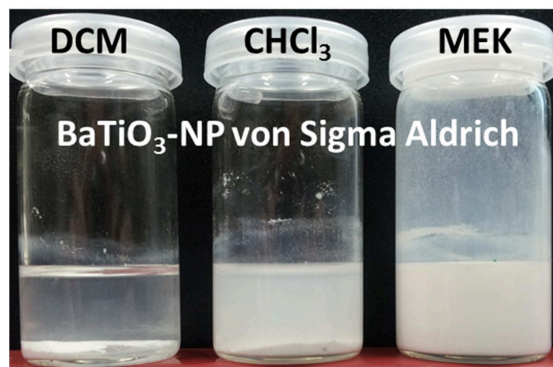
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ligand	TGA - Rückstand bei 800 °C	IR-Banden der Liganden
<b>kommerzielle BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel von Sigma Aldrich</b>				
BT-SA	-	-	99%	nicht zu erwarten
AB84 (BT-SA)	-	MEEAA	99%	nicht vorhanden
AB85 (BT-SA)	-	MEEPA	98%	aufgrund TGA nicht gemessen
<b>Synthese und Modifizierung nach NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup> und TAROATA et al. <sup>[171]</sup></b>				
AB60	-	-	91%	nicht zu erwarten
AB70	-	MEEAA	70%	✓ vorhanden
AB72	-	MEEPA	80%	✓ vorhanden
<b>Synthese nach HUANG et al. <sup>[168]</sup> und anschließende Modifizierung</b>				
AB95-0	-	-	97%	nicht zu erwarten
AB95-1.1	-	MEEAA	96%	aufgrund TGA nicht gemessen
AB95-1.2	-	MEEACl	95%	aufgrund TGA nicht gemessen
AB95-2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	72%	nicht zu erwarten
AB95-2.1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	MEEAA	81%	✓ vorhanden
AB95-2.2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	MEEACl	83%	✓ vorhanden

Um dieses Problem zu lösen, wurden zunächst Nanopartikel nach HUANG et al. <sup>[168]</sup> synthetisiert. Dieser Syntheseweg erlaubt eine Kontrolle der resultierenden Partikelgröße durch Variation der Lösungsmittelzusammensetzung (Ethanol/Wasser). Die auf diese Weise dargestellten Partikel wurden anschließend zunächst in äquivalenter Weise wie nach TAROATA et al. <sup>[171]</sup> mit MEEAA bzw. MEEACl versetzt und untersucht. Zusätzlich zu diesen wurden Modifizierungsversuche durchgeführt, bei denen die Partikel nach der Synthese zunächst mittels H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zusätzlich hydroxyliert <sup>[169]</sup> und anschließend mit den Liganden in Kontakt gebracht wurden (siehe Versuchsreihe AB95). Hierbei hat sich gezeigt, dass ohne vorangegangene Hydroxylierung keine Modifikation mit den Liganden stattgefunden hat. Vor wie auch nach der Zugabe des MEEAA sowie auch des aktivierten MEEACl betrug der Rückstand bei 800 °C (TGA) 95-97%. Die Ergebnisse belegen, dass durch Reaktion des BaTiO<sub>3</sub> mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und den daraus resultierenden OH-Gruppen eine signifikante Steigerung der an der Oberfläche gebundenen Liganden erreicht werden konnte. So beträgt der anor-

ganische Rückstand nach Hydroxylierung und Modifizierung ( $\text{BaTiO}_3(\text{OH})$ -MEEAA) bei 800 °C etwa 80%. Jedoch konnte in diesen Fällen keine klare Lösung/Dispersion der Nanopartikel in Lösungsmitteln wie PGMEA beobachtet werden, wie es bei den sehr kleinen nach NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup> synthetisierten und nach TAROATA et al. <sup>[171]</sup> modifizierten Partikeln der Fall war. Dies hängt mit der gesteigerten Partikelgröße zusammen, die nach Synthese in Ethanol/Wasser je nach Verhältnis etwa 25 nm (80/20 v/v) bzw. 55 nm (50/50 v/v) beträgt. Neben den TGA-Untersuchungen waren für die  $\text{BaTiO}_3(\text{OH})$ -MEEAA-Partikel auch die entsprechenden Banden im FT-IR-Spektrum nachweisbar. Ein signifikanter Unterschied zwischen dem Einsatz der Carbonsäure oder des hergestellten Carbonsäurechlorides hinsichtlich verbesserter Reaktivität und Anbindung war nicht zu verzeichnen. Für zukünftige Versuche kann daher auf das kommerziell erhältliche MEEAA zurückgegriffen werden.

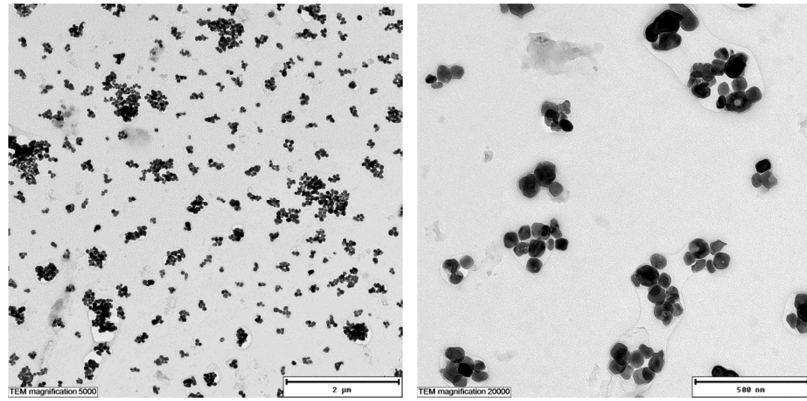
#### 4.3.2 Dispergierbarkeit der Nanopartikel in Lösungsmitteln und Polymermatrix

Zur Untersuchung der Dispergierbarkeit von  $\text{BaTiO}_3$ -Nanopartikeln wurden organische Dispersionsmedien ausgewählt, die auch als Lösungsmittel für die in dieser Arbeit synthetisierten Polymere fungieren. Anhand der exemplarischen Auswahl an organischen Lösungsmitteln in Abbildung 67 wird gezeigt, dass die Partikel in Methylethylketon (MEK) dispergierbar sind, während sie in Dichlormethan (DCM) oder Chloroform nahezu sofort zu Boden sinken. MEK stellt für PMMA sowie die vernetzbaren Polymere P(MMA/BPMA) und P(MMA/PgMA) ein zur Dünnschichtherstellung geeignetes Lösungsmittel dar.



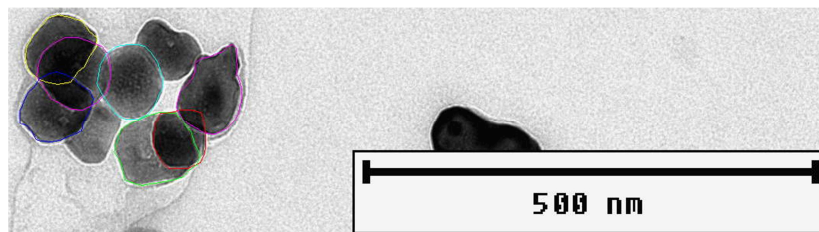
**Abbildung 67:** Dispersionen der von Sigma Aldrich kommerziell erhältlichen  $\text{BaTiO}_3$ -Nanopartikel (unmodifiziert) in Dichlormethan (links), Chloroform (Mitte) und Methylethylketon (rechts).

Die Herstellung und Untersuchung von Polymer-Nanokompositen mittels TEM erfolgte aus diesen Ergebnissen heraus aus in MEK gelöstem PMMA mit darin dispergiertem  $\text{BaTiO}_3$ . Abbildung 68 zeigt TEM-Aufnahmen von  $\text{BaTiO}_3$ -Nanopartikel (Sigma Aldrich) in PMMA-Matrix. Zu erkennen ist, dass die Partikel nicht einzeln vorliegen, sondern agglomerieren. Viele dieser Partikelgruppen bestehen aus einigen wenigen Partikeln. Einige jedoch bilden Agglomerate von mehreren hundert Nanometern Größe. Die Verteilung dieser meist kleineren Gruppen in der Polymermatrix ist homogen.



**Abbildung 68: TEM-Bilder; 2 ma% PMMA (AB47) bezogen auf MEK mit 5 ma% BaTiO<sub>3</sub> von Sigma Aldrich bezogen auf PMMA; Maßbalken: links 2 µm, rechts 500 nm.**

Die Partikelgröße wurde mit Hilfe des Programmes Scandium anhand der TEM-Bilder ermittelt. Dazu wurden, wie in Abbildung 69 dargestellt, zahlreiche einzelne Primärpartikel hinsichtlich ihrer mittleren Partikeldurchmesser analysiert. Im Falle der kommerziellen Nanopartikel von Sigma Aldrich wurde ein mittlerer Primärpartikeldurchmesser von  $76 \pm 16$  nm (Min.: 48 nm, Max.: 123 nm) bestimmt. Laut Hersteller<sup>[205]</sup> beträgt dieser  $< 100$  nm und stimmt demnach mit den Ergebnissen überein.



**Abbildung 69: Bestimmung der Primärpartikeldurchmesser anhand von TEM-Aufnahmen und Auswertung mit dem Programm Scandium.**

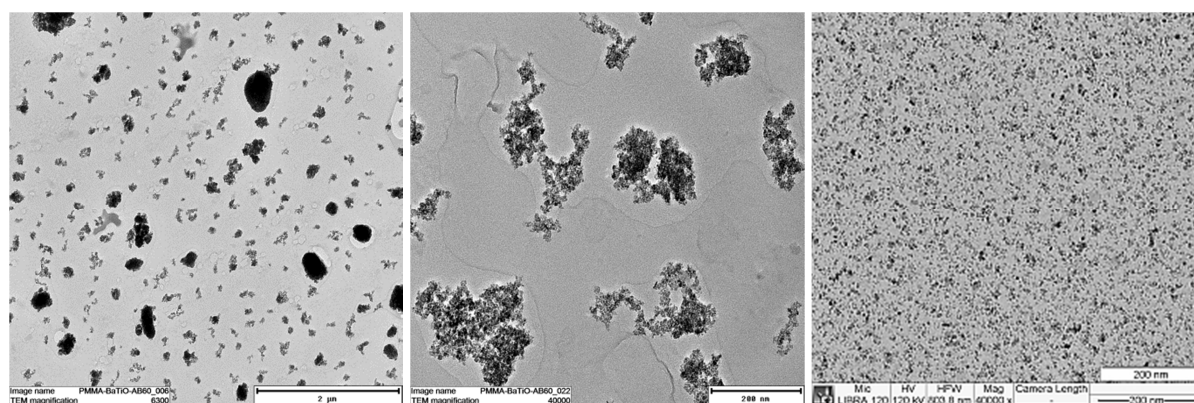
Abbildung 70 zeigt TEM-Aufnahmen derjenigen BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel in PMMA-Matrix, die nach NIEDERBERGER et al.<sup>[167]</sup> synthetisiert wurden. Anhand der Bilder links und in der Mitte, die die unmodifizierten Partikel zeigen, ist deren starke Agglomeration zu erkennen. Die Größe der einzelnen Primärpartikel ist, wie durch die Wahl der Synthesemethode erzielt, sehr klein und beträgt  $< 10$  nm. Die Größe der Agglomerate liegt im Bereich um einige hundert Nanometer.

Nach der Oberflächenmodifizierung der Partikel mit MEEAA wird der Unterschied zu nicht modifizierten Partikeln schon anhand der in Abbildung 71 (links) gezeigten Dispersion in Propylenglycolmonomethyletheracetat (PGMEA) deutlich. Diese ist im Gegensatz zu den sonst milchigen Nanopartikel-Lösungsmittel-Systemen klar, was auf eine drastisch reduzierte Agglomeration und verbesserte Dispersion hindeutet. Allerdings hängt dies neben der Modifizierung auch mit der Partikelgröße selbst zusammen. Diese klare Dispersion ist das Resultat

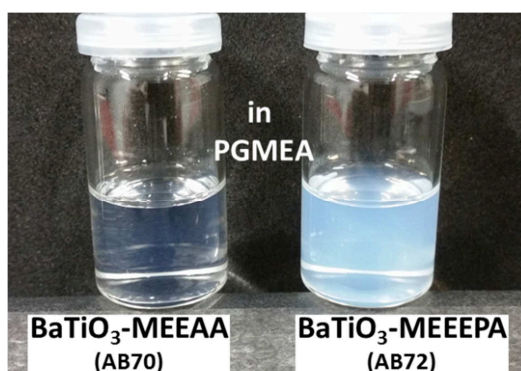


der Kombination aus extrem kleinen und erfolgreich modifizierten Nanopartikeln. Dies zeigt sich auch am TEM-Bild in Abbildung 70 (rechts). Hier liegen einzelne und homogen in PMMA verteilte Nanopartikel vor. Aus diesen lassen sich, wie später in Kapitel 4.5.1 gezeigt, dünne homogene Filme erzeugen.

Die Dispersion der mit MEEPA modifizierten Partikel in PGMEA weist eine Trübung auf, was mit den Ergebnissen der Untersuchungen im vorangegangenen Kapitel korreliert. Diese sind an der Oberfläche prozentual weniger mit Ligand besetzt, was zu einer zwar insgesamt verringerten aber im Vergleich zu  $\text{BaTiO}_3$ -MEEAA stärkeren Agglomeration und damit zur Trübung führen könnte.



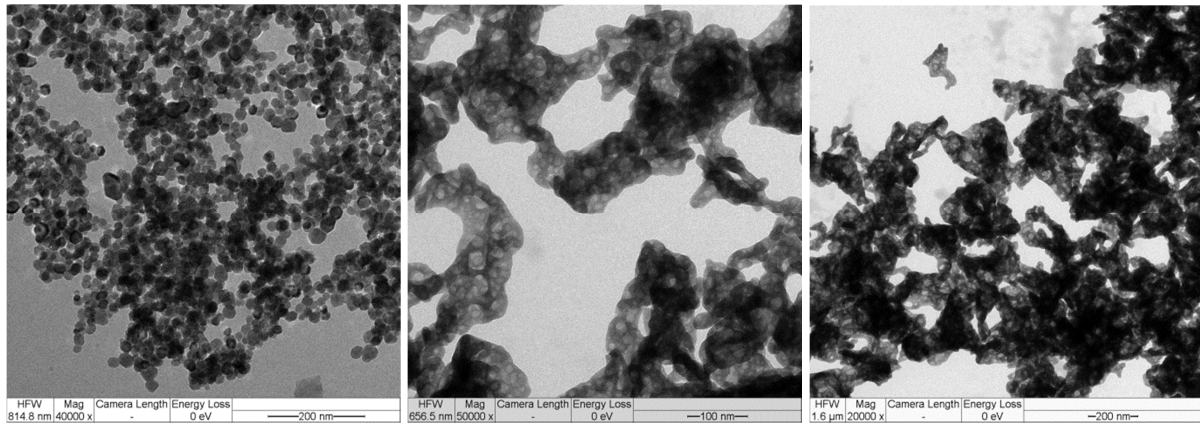
**Abbildung 70:** TEM-Bilder; links & Mitte: 2 ma% PMMA (AB47) bezogen auf MEK, 5 ma%  $\text{BaTiO}_3$  synthetisiert nach NIEDERBERGER et al. [167] (AB60) bezogen auf PMMA; Maßbalken: links 2  $\mu\text{m}$ , Mitte 200 nm; rechts: 1 ma% PMMA (AB47) bezogen auf MEK, 5 ma%  $\text{BaTiO}_3$ -MEEAA synthetisiert/modifiziert nach TAROATA et al. [171] (AB70) bezogen auf PMMA; Maßbalken: 200 nm.



**Abbildung 71:** Dispersionen der nach NIEDERBERGER et al. [167] synthetisierten und nach TAROATA et al. [171] modifizierten  $\text{BaTiO}_3$ -MEEAA-Nanopartikel (links) und der  $\text{BaTiO}_3$ -MEEPA-Nanopartikel (rechts) in PGMEA.

In Abbildung 72 sind TEM-Aufnahmen von  $\text{BaTiO}_3$ -Nanopartikeln abgebildet, die nach Huang et al. synthetisiert wurden. Die Aufnahmen zeigen die reinen Partikel ohne Polymer (Proben aus Dispersionen in MEK generiert). Die erzielte Steuerung der Partikelgröße durch Variation der Lösungsmittelzusammensetzung konnte erfolgreich umgesetzt werden. So beträgt der

mittlere Partikeldurchmesser unter Verwendung von Ethanol/Wasser 80/20 v/v  $26 \pm 8$  nm (Abbildung 72). Bei einem Verhältnis von 50/50 v/v sind es  $55 \pm 13$  nm. Somit kann die Größe auf unkompliziertem Weg gezielt eingestellt werden.



**Abbildung 72: TEM-Bilder; links: BaTiO<sub>3</sub> synthetisiert nach HUANG et al. (AB100-0); Mitte: BaTiO<sub>3</sub>-OH hydroxyliert nach CHANG et al. <sup>[169]</sup> (AB100-1); rechts: BaTiO<sub>3</sub>-OH-MEEAA (AB100-2); Maßbalken: links & rechts 200 nm, Mitte 100 nm.**

Die unmodifizierten Partikel weisen, wie zu erwarten, größere Agglomerate auf und sind, wie in Abbildung 73 gezeigt, in den organischen Lösungsmitteln PGMEA, MEK und Toluol schlecht bis gar nicht dispergierbar (bestes Resultat auch hier in MEK zu verzeichnen). Eine Oberflächenmodifizierung durch direkte Umsetzung mit MEEAA hat, wie im vorherigen Kapitel gezeigt, nicht stattgefunden. Daher erfolgte zunächst eine Hydroxylierung der Partikel nach CHANG et al. <sup>[169]</sup> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 100 °C), womit die Anzahl an OH-Gruppen und damit die Anbindungspunkte für die Liganden an der Oberfläche erhöht werden sollte. Abbildung 72 (Mitte) zeigt jedoch das unerwartete Resultat der Hydroxylierung. Während die unmodifizierten Partikel zwar agglomerieren aber dennoch als einzelne sphärische Partikel erkennbar sind, hat sich das Erscheinungsbild der hydroxylierten und auch der anschließend modifizierten Partikel drastisch verändert. Es macht den Anschein, als seien die Partikel zusammengeschmolzen, teilweise amorphisiert und/oder haben eine Art gemeinsame Hülle gebildet. Dieses oder ähnliches Verhalten wurde in der Literatur von CHANG et al. <sup>[169]</sup> nicht beschrieben. Was mit den Nanopartikeln an dieser Stelle im Einzelnen passiert ist, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit noch nicht weiter aufgeklärt.

Die Dispergierbarkeit in organischen Lösungsmitteln hat sich dennoch zum Teil leicht verbessert. Zu sehen ist dies am Bodensatz der unmodifizierten Partikel in PGMEA in Abbildung 73 verglichen mit dem in Abbildung 74. Dennoch ist das Resultat deutlich schlechter als erwartet, was mit dem Erscheinungsbild und dem Nichtvorhandensein einzeln vorliegender Nanopartikel zu begründen ist. Dies äußert sich auch in den vergeblichen Versuchen, glatte und homogene Polymer-Nanokomposit-Filme herzustellen. Auch Versuche, wiederholt den Bodensatz zu entfernen, gefolgt von einer erneuten Behandlung mit Ultraschall hat keine signifikante Besserung gebracht.



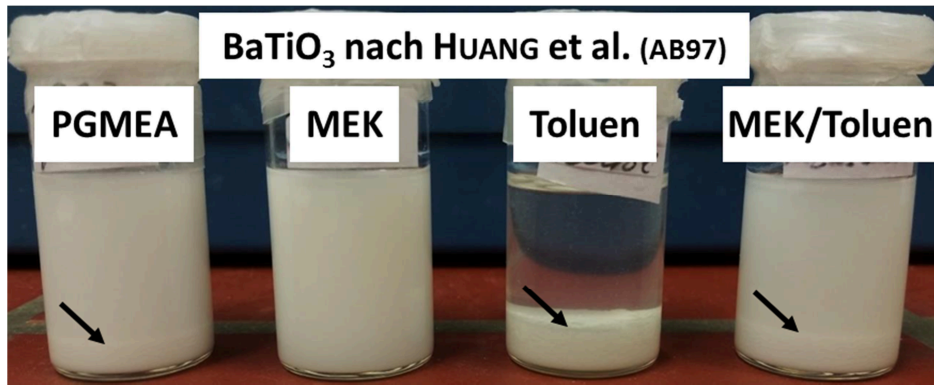


Abbildung 73: Dispersionen der nach HUANG et al. synthetisierten BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel (unmodifiziert) in PGMEA, MEK, Toluol und MEK/Toluol 1/1 v/v (von links nach rechts) nach 1 h Ultraschall und 90 min Stehen.

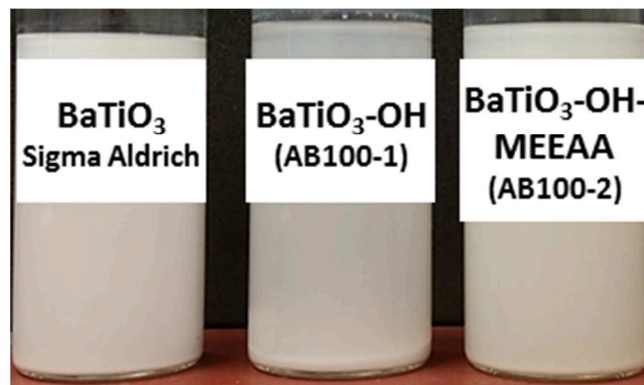


Abbildung 74: Dispersionen von BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikeln in PGMEA; links: von Sigma Aldrich; Mitte: nach HUANG et al. <sup>[168]</sup> synthetisiert und nach CHANG et al. <sup>[169]</sup> hydroxyliert; rechts: zusätzlich mit MEEAA modifiziert; nach 1 h Ultraschall und 1 h Stehen.

Tabelle 29 stellt noch einmal die in der Literatur angegebenen Primärpartikeldurchmesser in Abhängigkeit der Syntheseroute mit den in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werten gegenüber. Die publizierten Daten konnten gut reproduziert und teilweise durch Variation der Reaktionsbedingungen erweitert werden.

Tabelle 29: Vergleich der Partikelgrößen von BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikeln in Abhängigkeit der Synthesemethode und mit der Literatur.

Synthese nach / Lieferant	Partikelgröße gemäß Literatur	bestimmte Primärpartikelgröße (TEM)
Sigma Aldrich	< 100 nm	76 ± 16 nm
NIEDERBERGER et al. <sup>[167]</sup>	4-5 nm	< 10 nm
TAROATA et al. <sup>[171]</sup>	7-12 nm MEEAA-modifiziert	< 10 nm
GUANGNENG et al. <sup>[166]</sup>	20 nm	≈ 20 nm (SEM)
HUANG et al. <sup>[168]</sup>	10 nm EtOH	26 ± 8 nm EtOH/H <sub>2</sub> O 80/20 v/v
	19 nm EtOH/H <sub>2</sub> O 80/20 v/v	55 ± 13 nm EtOH/H <sub>2</sub> O 50/50 v/v

SCHROEDER et al. <sup>[206]</sup> nutzen ebenfalls kommerzielle BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel von Sigma Aldrich zur Herstellung von Polymer-Nanokompositen. Als Matrix verwendeten sie jedoch Polyvinylalkohol sowie Poly(vinylalkohol/vinylacetat/itaconsäure) (PVAIA). Diese Polymere sind gut in Wasser löslich, welches auch ein geeignetes Dispersionsmittel für die BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel darstellt.

Wasser sowie andere für BaTiO<sub>3</sub> geeignete Dispersionsmittel wie beispielsweise Ethanol sind jedoch als Lösungsmittel für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Methacrylat-Copolymere nicht geeignet. Die Herstellung von Nanokompositen aus BaTiO<sub>3</sub> und den in dieser Arbeit synthetisierten Methacrylat-Copolymeren erwies sich daher als schwierig, da geeignete Dispersionsmittel für die Nanopartikel und Lösungsmittel für die (Co)Polymere nicht identisch waren.

Polarere Polymersysteme vergleichbar mit denen von SCHROEDER et al. <sup>[206]</sup> zu verwenden, löst zwar das Problem der Dispergierbarkeit der Partikel in für diese Polymere geeigneten Lösungsmitteln, jedoch können sowohl die Hydroxygruppen des PVA als auch die Carbonsäuregruppen im PVAIA als Ladungsträgerfallen <sup>[48,97]</sup> agieren. Zudem können die Polymere aufgrund ihrer Polarität mehr Wasser aus der Umgebung adsorbieren, was einen ebenso negativen Einfluss auf Transistoreigenschaften hat <sup>[29]</sup>. Aus den genannten Gründen fanden in dieser Arbeit weniger polare und OH-gruppenfreie Polymersysteme Anwendung.

## 4.4 Einfluss der Copolymerzusammensetzung auf die thermischen Eigenschaften sowie die Struktur flüssigkristalliner Methacrylat-Copolymere hinsichtlich Selbstorganisation

In diesem Kapitel werden das thermische Verhalten hinsichtlich Glasübergang ( $T_g$ ), Schmelz- und Isotropisierungstemperatur ( $T_m$ ,  $T_i$ ) sowie die Fähigkeit zur Selbstorganisation und Phasenseparation der synthetisierten Homo- und Copolymere diskutiert.

### 4.4.1 Charakterisierung des thermischen Verhaltens mittels DSC

Tabelle 30 zeigt eine Übersicht über die DSC-Daten aller in dieser Arbeit synthetisierten Homo- und Copolymere. Nachfolgend werden zunächst die isotropen Methacrylat-Copolymere einschließlich PMMA diskutiert, anschließend die Copolymer-Systeme mit CPPAMA-Comonomeren und schließlich die semifluorierten Methacrylat-Copolymere.

Tabelle 30: Ergebnisse der DSC-Untersuchungen unvernetzter (Co)Polymere.

Polymer	Zusammensetzung ( $^1\text{H-NMR}$ ) [mol%]	$T_g$ [°C]	$T_m$ [°C]	$T_i$ [°C]
AB03	PMMA	119	-	-
AB06	PMMA	127	-	-
AB47	PMMA	129	-	-
AB07	P(MMA <sub>91</sub> /BPMA <sub>9</sub> )	128	-	-
AB94	P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> )	128	-	-
AB09	P(MMA <sub>89</sub> /PgMA <sub>11</sub> ) <sub>RAFT</sub>	102	-	-
AB21	P(MMA <sub>90</sub> /PgMA <sub>10</sub> ) <sub>RAFT</sub>	122	-	-
AB63	P(MMA <sub>83</sub> /PgMA <sub>17</sub> ) <sub>RAFT</sub>	117	-	-
AB64	P(MMA <sub>79</sub> /PgMA <sub>21</sub> ) <sub>RAFT</sub>	116	-	-
AB92	P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> ) <sub>RAFT</sub>	116	-	-
AB103	P(MMA <sub>85</sub> /PgMA <sub>15</sub> ) <sub>RAFT</sub>		-	-
AB74	P(MMA <sub>85</sub> /PgMA-TMS <sub>15</sub> )	112	-	-
AB76	P(MMA <sub>85</sub> /PgMA <sub>15</sub> )	118	-	-
AB33	P(CPPEMA)	121	-	-
AB35	P(MMA <sub>47</sub> /CPPEMA <sub>53</sub> )	121	-	-
AB36	P(MMA <sub>35</sub> /BPMA <sub>11</sub> /CPPEMA <sub>54</sub> )	122	-	-
AB34	P(MMA <sub>35</sub> /PgMA <sub>13</sub> /CPPEMA <sub>52</sub> ) <sub>RAFT</sub>	119	-	-
AB14	P(CPPHMA)	62	-	111
AB44	P(CPPHMA)	62	-	115
AB45	P(CPPHMA)	60	-	115
AB43	P(BPMA <sub>12</sub> /CPPHMA <sub>88</sub> )	68	-	96
AB42	P(MMA <sub>10</sub> /BPMA <sub>11</sub> /CPPHMA <sub>79</sub> )	68	-	84
AB41	P(MMA <sub>16</sub> /BPMA <sub>11</sub> /CPPHMA <sub>73</sub> )	70	-	-
AB40	P(MMA <sub>27</sub> /BPMA <sub>11</sub> /CPPHMA <sub>62</sub> )	70	-	-

<b>AB19</b>	P(MMA <sub>49</sub> /CPPHMA <sub>51</sub> )	68	-	-
<b>AB20</b>	P(MMA <sub>38</sub> /BPMA <sub>12</sub> /CPPHMA <sub>50</sub> )	75	-	-
<b>AB23</b>	P(MMA <sub>37</sub> /PgMA <sub>9</sub> /CPPHMA <sub>54</sub> ) <sub>RAFT</sub>	72	-	-
<b>AB25</b>	P(CPPOMA)	37	-	119
<b>AB26</b>	P(MMA <sub>48</sub> /CPPOMA <sub>52</sub> )	53	-	-
<b>AB27</b>	P(MMA <sub>38</sub> /BPMA <sub>11</sub> /CPPOMA <sub>51</sub> )	59	-	-
<b>AB28</b>	P(MMA <sub>37</sub> /PgMA <sub>14</sub> /CPPOMA <sub>49</sub> ) <sub>RAFT</sub>	40	-	-
<b>AB58</b>	P(MMA <sub>42</sub> /BPMA <sub>22</sub> /sfMA-H10F10 <sub>36</sub> )	60	57	113
<b>AB62</b>	P(MMA <sub>44</sub> /PgMA <sub>16</sub> /sfMA-H10F10 <sub>40</sub> ) <sub>RAFT</sub>	60	65	107
<b>AB65</b>	P(MMA <sub>49</sub> /PgMA <sub>15</sub> /sfMA-H10F10 <sub>36</sub> ) <sub>RAFT</sub>	56	63	107
<b>AB81</b>	P(MMA <sub>45</sub> /PgMA-TMS <sub>12</sub> /sfMA-H10F10 <sub>43</sub> )	-	-	-
<b>AB82</b>	P(MMA <sub>41</sub> /PgMA <sub>14</sub> /sfMA-H10F10 <sub>45</sub> )	56	61	114

#### 4.4.1.1 Thermisches Verhalten der isotropen Polymethacrylate

Die Polymere PMMA, P(MMA/BPMA) sowie P(MMA/PgMA) zeigen, wie zu erwarten, nur einen Glasübergang ( $T_g$ ), was bestätigt, dass es sich um isotrope Polymere handelt (Abbildung 75). Die Tatsache, dass nur ein Glasübergang gefunden wird, ist ein Indiz dafür, dass es sich um annähernd statistische Copolymere handelt, da andernfalls zum Beispiel bei Blockcopolymeren die Glasübergänge der jeweiligen Blöcke gefunden würden. Unterschiede in den Werten für PMMA liegen in den unterschiedlichen Molmassen begründet. So steigt der  $T_g$  in dieser Reihe von 119 °C für PMMA mit circa 20 kg/mol, über 127 °C für rund 40 kg/mol auf 129 °C für etwa 60 kg/mol. Letztere scheint eine für diesen Effekt kritische Molmasse zu sein, ab derer ein weiterer Anstieg des Glasübergangs mit der Molmasse nicht mehr auftritt. Der Effekt wird auch anhand der Copolymere AB09 und AB21 deutlich. Hier weist P(MMA/PgMA) mit 16 kg/mol einen Glasübergang von 102 °C auf, während es bei 63 kg/mol 122 °C sind. Generell liegen die Werte für P(MMA/PgMA)-Copolymere (50-60 kg/mol) mit 116-118 °C niedriger als für PMMA mit vergleichbarer Molmasse. PgMA hat demnach einen leicht reduzierenden Einfluss auf den  $T_g$  verglichen mit den PMMA-Homopolymeren, was für das Comonomer BPMA nicht zu beobachten ist. Generell hängen thermische Übergänge wie der Glasübergang von der Reinheit der Polymere (inklusive Trocknung), deren Molmasse und von gerätetechnischen Parametern wie der Heizrate ab.

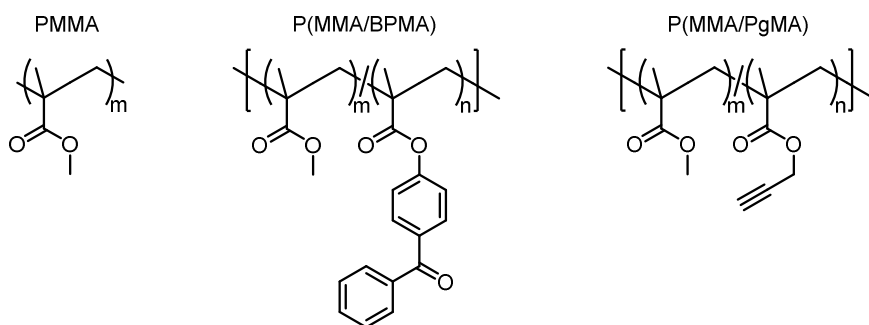
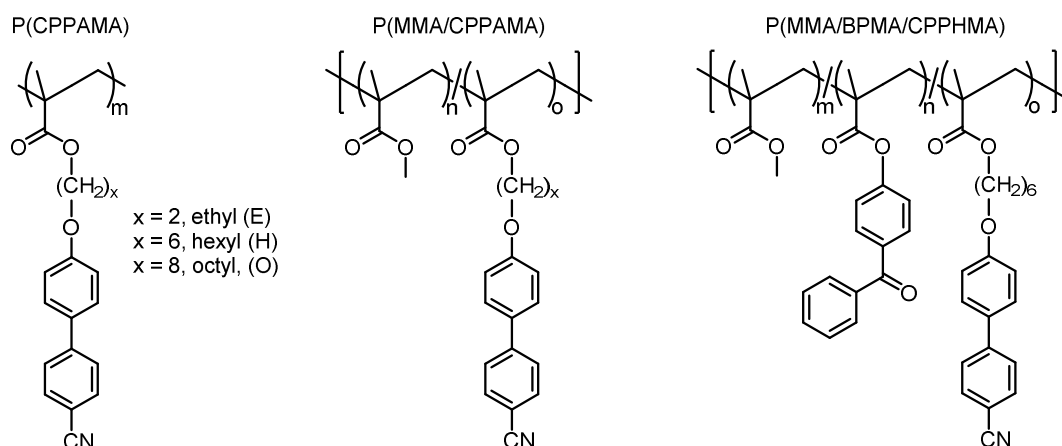


Abbildung 75: Strukturformeln von PMMA, P(MMA/BPMA) und P(MMA/PgMA).

#### 4.4.1.2 Thermisches Verhalten der Copolymer-Systeme mit CPPAMA-Comonomeren

Die Homopolymere P(CPPEMA), P(CPPHMA) und P(CPPOMA) sind in der Literatur bekannt und wurden von CRAIG et al. <sup>[22]</sup> und YAMADA et al. <sup>[23]</sup> hinsichtlich ihrer thermischen und strukturbildenden Eigenschaften untersucht. In der vorliegenden Arbeit wurden zusätzlich Copolymere mit 50 mol% der Seitenketten-Comonomere sowie eine systematische Reihe der CPPHMA-enthaltenden Copolymere mit einem molaren Anteil von 50 bis 100 mol% synthetisiert und charakterisiert (Strukturformeln siehe Abbildung 76).

Das Homopolymer P(CPPEMA) mit einem Ethylspacer zeigt einen klaren Glasübergang bei 121 °C, jedoch keine weiteren thermischen Übergänge (Tabelle 30, Abbildung 77). Die Homopolymere P(CPPHMA) und P(CPPOMA) mit einem Hexyl- bzw. Octylspacer zeigen neben den Glasübergängen bei 60-62 °C und 37 °C zusätzlich Isotropübergänge bei den Isotropisierungstemperaturen  $T_i = 111-115$  °C und  $T_i = 119$  °C (Literatur:  $T_{CL}$ , clearing temperature). Homopolymere mit Hexyl- und Octylspacern zeigen demnach flüssigkristallines Verhalten, der Ethylspacer ermöglicht hierfür keine ausreichende Flexibilität des Mesogens. CRAIG et al. <sup>[22]</sup> berichten, dass ein thermotropes Verhalten in dieser homologen Reihe der Alkylspacer ab  $-(CH_2)_4-$  zu beobachten ist, was mit den hiesigen Beobachtungen konform ist. Die von CRAIG et al. <sup>[22]</sup> bestimmten thermischen Übergänge liegen für P(CPPHMA) bei  $T_g = 24$  °C und  $T_i = 98$  °C sowie für P(CPPOMA) bei  $T_g = 18$  °C und  $T_i = 109$  °C. YAMADA et al. <sup>[23]</sup> publizierten für P(CPPHMA) Glasübergänge bei  $\approx 50$  °C sowie Isotropübergänge im Bereich von 111-114 °C. Ein Grund für die in der Literatur niedrigeren thermischen Übergänge sind die geringeren Molmassen der Polymere. Tabelle 31 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Die Abnahme des  $T_g$  mit zunehmender Länge der Seitenketten ist durch verringerte Wechselwirkungen der Hauptketten untereinander zu begründen. Andersherum können sich längere Seitenketten durch erhöhte Flexibilität besser in Mesophasen anordnen, wodurch mehr thermische Energie notwendig wird, um diese in die isotrope Phase zu überführen. Folglich steigt  $T_i$  mit der Seitenkettenlänge.

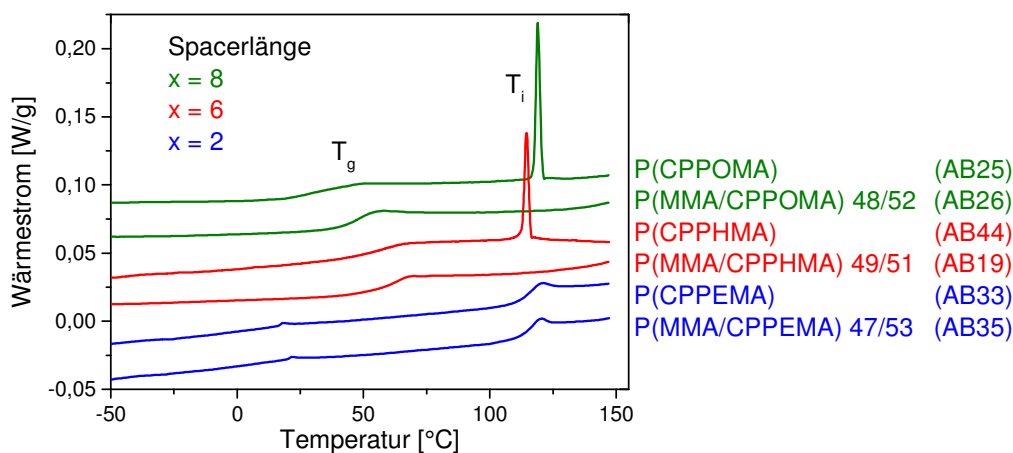


**Abbildung 76:** Strukturformeln der Homopolymere P(CPPAMA) mit den Alkylspacerlängen  $x = 2, 6$  und  $8$ , der 50/50-Copolymere P(MMA/CPPAMA) und der Copolymere P(MMA/BPMA/CPPHMA) mit unterschiedlichem Gehalt an CPPHMA von 50 ... 90 mol%.

**Tabelle 31:** Vergleich der thermischen Übergänge der P(CPPAMA)-Homopolymere mit der Literatur hinsichtlich Abhängigkeit von der Molmasse sowie der Länge der Seitenkette.

	vorliegende Arbeit	CRAIG et al. <sup>[22]</sup>	YAMADA et al. <sup>[23]</sup>
P(CPPEMA), Ethylspacer, x = 2			
$M_n$ [kg/mol]	42	-	-
$T_g$ [°C]	121	-	-
$T_i$ [°C]	-	-	-
P(CPPHMA), Hexylspacer, x = 6			
$M_n$ [kg/mol]	44	20	15-20
$T_g$ [°C]	62	24	50
$T_i$ [°C]	111	98	100-103
P(CPPOMA), Octylspacer, x = 8			
$M_n$ [kg/mol]	36	25	-
$T_g$ [°C]	37	18	-
$T_i$ [°C]	119	109	-

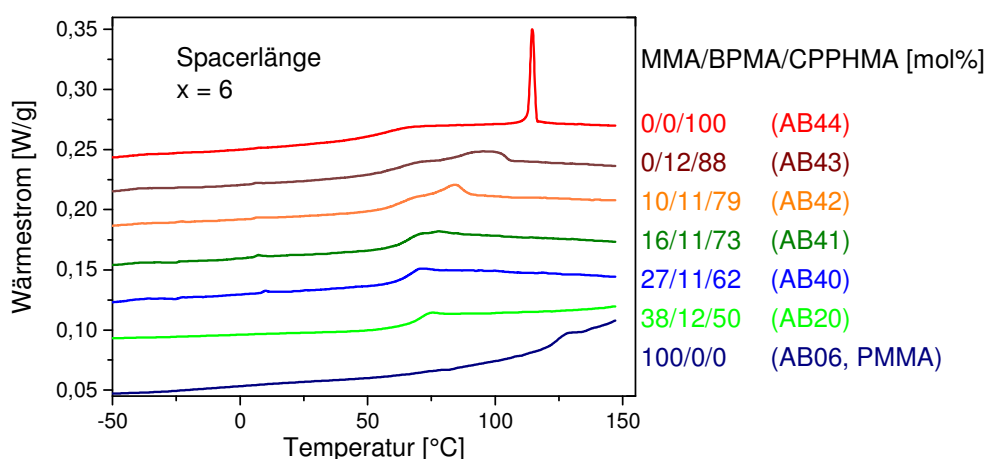
Die Copolymere, die einen Anteil von etwa 50 mol% des jeweiligen CPPAMA-Comonomers besitzen, weisen unabhängig von der Länge des Spacers der Seitenkette nur einen Glasübergang auf. Es liegt demnach keine thermotrope flüssigkristalline Phase vor. Der Einfluss der Seitenketten reicht bei diesen Copolymerzusammensetzungen nicht zur Strukturbildung aus.



**Abbildung 77:** DSC-Kurven (zweites Aufheizen) der Homo- und Copolymere mit CPPAMA-Comonomeren; von unten nach oben mit zunehmender Länge des Alkylspacers; jeweils dargestellt das Homopolymer sowie ein 50/50-Copolymer mit MMA.

Um den Effekt der Seitenketten auf die Strukturbildung hinsichtlich Copolymerzusammensetzung genauer zu analysieren, wurden Copolymere mit abgestuftem Gehalt des Comonomers CPPHMA von 50 bis 100 mol% synthetisiert. Der Gehalt an CPPHMA in den Copolymeren variiert um jeweils  $\approx 10$  mol%. Die DSC-Untersuchungen haben gezeigt, dass

ab einem Gehalt von etwa 80 mol% der Einfluss des Seitenketten-Comonomers zu dominieren beginnt und es zur Ausbildung einer geordneten Struktur und eines beobachtbaren Isotropübergangs bei 84 °C kommt (Abbildung 78). Unterhalb dieser Comonomerkonzentration behalten die Copolymere ihren isotropen Charakter. Von 80 auf 100 mol% CPPHMA nehmen die Glasübergangstemperaturen ab sowie die Isotropisierungstemperaturen zu, was mit dem zunehmend dominierenden Einfluss dieses Comonomers auf die Strukturbildung zu erklären ist. Eine erhöhte Konzentration an selbstorganisierendem Seitenketten-Comonomer begünstigt sowohl Ausbildung als auch Stabilität der Mesophase.



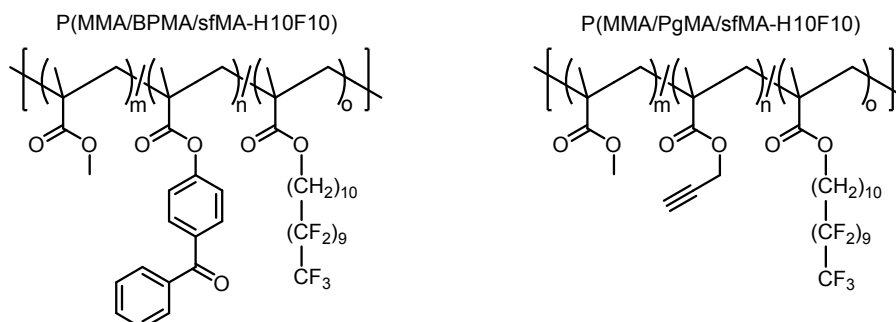
**Abbildung 78:** DSC-Kurven (2. Aufheizen) der Copolymerreihe P(MMA/BPMA/CPPHMA) mit steigendem Gehalt an CPPHMA (x = 6) von unten nach oben.

#### 4.4.1.3 Thermisches Verhalten der semifluorierten Methacrylat-Copolymere

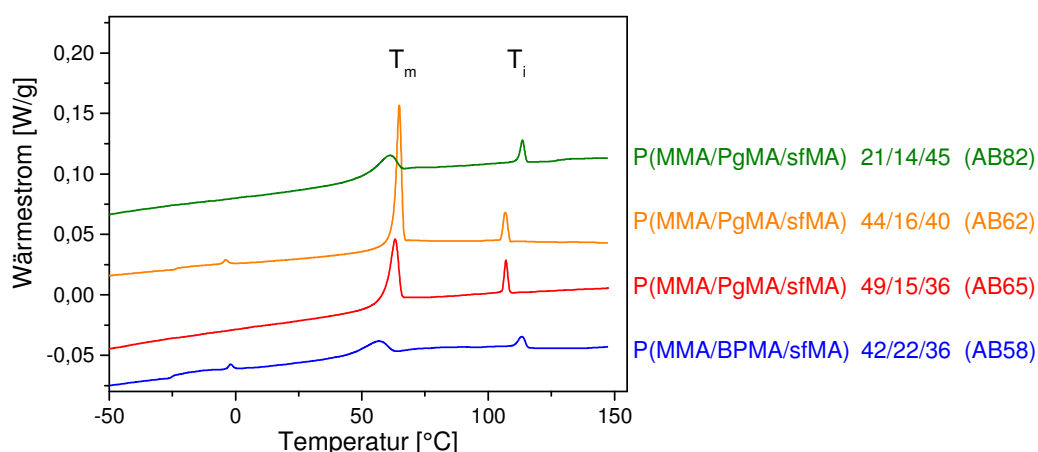
Das thermische Verhalten semifluorierter Methacrylat-Copolymere, insbesondere jener mit H2F8- und H10H10-Seitenketten ist bereits gut verstanden und wurde auch in zahlreichen Graduierungsarbeiten von O. FISCHER<sup>[172]</sup>, A. BERNDT<sup>[180]</sup> und L. DE MORAIS SCHMITTGENS<sup>[175]</sup> untersucht und unter anderem auch in einem Buchkapitel von POSPIECH und JEHNICHEN<sup>[28]</sup> veröffentlicht. Daher ist bekannt, dass für Copolymere der Art P(MMA/sfMA-H10F10) ein sfMA-Gehalt von etwa 30-35 mol% als kritische Konzentration definiert werden kann, ab der die semifluorierten Seitenketten die Strukturbildung dominieren. Diese wurde daher als Mindestkonzentration für die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Copolymere gewählt (Abbildung 79). Die Bezeichnung H10F10 bezieht sich auf die Länge der Alkyl- und Perfluoralkyleinheiten der semifluorierten Seitenkette. In diesem Fall besteht die Seitenkette aus einer Decyl- (H10) gefolgt von einer Perfluordecyleinheit (F10).

Die DSC-Kurven in Abbildung 80 zeigen die erwarteten thermischen Übergänge.  $T_m$  symbolisiert das für diese Copolymere typische Schmelzen der H10F10-Seitenketten und den Übergang in die flüssigkristalline Phase,  $T_i$  ist die Isotropisierungstemperatur bei welcher die mesogene zur isotropen Phase wird.  $T_m$  liegt je nach exakter Copolymerzusammensetzung im Bereich von 57-65 °C,  $T_i$  bei 107-114 °C. Mit steigendem Gehalt an semifluoriertem sfMA-

H10F10 nehmen  $T_m$  und  $T_i$  zu, wobei  $T_i$  ab einem Gehalt von etwa 50 mol% stagniert <sup>[172,180]</sup>. Der Glasübergang nimmt mit zunehmender sfMA-Konzentration ab und liegt für die in dieser Arbeit hergestellten Copolymere bei 56-60 °C (durch Überlagerungen schwer bestimmbar).



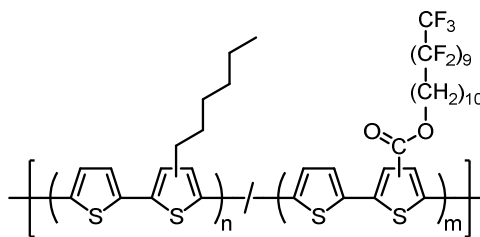
**Abbildung 79: Strukturformeln der semifluorierten Methacrylat-Copolymere P(MMA/BPMA/sfMA-H10F10) und P(MMA/PgMA/sfMA-H10F10).**



**Abbildung 80: DSC-Kurven (2. Aufheizen) der semifluorierten Methacrylat-Copolymere mit steigendem Gehalt an sfMA-H10F10 von unten nach oben.**

Hintergrund für die Synthese selbstorganisierender Seitenketten-Copolymere für den Einsatz als Dielektrika ist deren Kombination mit selbstorganisierenden Halbleiterpolymeren mit chemisch äquivalenten Seitenkettenfunktionalitäten. S. Stein <sup>[207]</sup> (Masterarbeit, TUD, IPF) und S. Dohlig (Masterstudent, TUD, IPF) ist die Synthese semifluorierter Polythiophene mit H10F10-Seitenketten gelungen (Abbildung 81). Untersuchungen zum thermischen Verhalten und zur Strukturbildung im Zuge der vorangegangenen Masterarbeit von S. Stein <sup>[207]</sup> sowie im Rahmen der vorliegenden Arbeit zeigen, dass auch diese Thiophen-Copolymere das Schmelzen der semifluorierten Seitenketten aufweisen. Zusätzlich wird anhand der Röntgendiffraktogramme der Copolymere die Fähigkeit zur Selbstorganisation und Schichtstrukturbildung deutlich (siehe Kapitel 4.4.2.2).





**Abbildung 81: Strukturformel des semifluorierten Polythiophens (Terpolymer) P[(T-alt-HT)-co-(T-alt-sfT)] bestehend aus Thiophen (T), Hexylthiophen (HT) und semifluoriertem Thiophen (sfT) mit H10F10-Seitenketten (synthetisiert von S. Stein<sup>[207]</sup> und S. Dohlig, TUD, IPF).**

Zukünftig sollen die vernetzbaren semifluorierten Methacrylat-Copolymere als Dielektrika mit den semifluorierten Thiophen-basierten Copolymeren als Halbleiter im OFET kombiniert und der Effekt der Selbstorganisation und der starken Interaktionen zwischen den Seitenketten beider Copolymere an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Dielektrikum auf die OFET-Parameter untersucht werden.

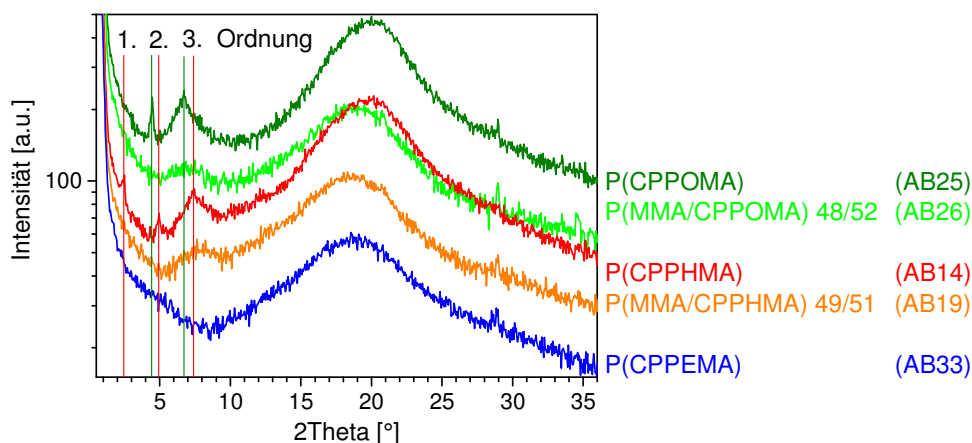
#### 4.4.2 Strukturuntersuchungen im Bulk mittels XRD

Mittels Röntgenbeugungsexperimenten (XRD, WAXS: wide-angle X-ray scattering) sollen die DSC-Daten komplementiert werden. Dazu werden die Copolymere hinsichtlich ihrer Schichtstrukturbildung untersucht. Die gezeigten Daten beziehen sich auf thermisch vorbehandelte (getemperte) Proben. Die Neigung zur Selbstorganisation (Phasenseparation) und Strukturbildung von Homo- und Copolymeren mit flüssigkristallinen Seitenketten hängt von der chemischen Struktur der Polymerhauptkette<sup>[208]</sup>, der Struktur der Seitenketten (Spacer, Mesogen)<sup>[209,210]</sup> sowie der molaren Zusammensetzung der Copolymere ab.

##### 4.4.2.1 Strukturbildung in Copolymer-Systemen mit CPPAMA-Comonomeren

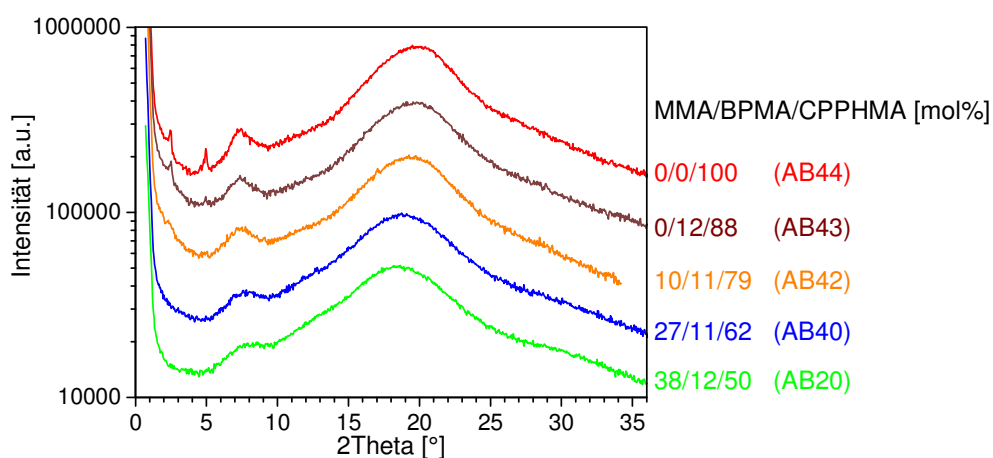
Die Ergebnisse der Röntgenexperimente vor und nach thermischer Behandlung korrelieren sehr gut mit dem in den DSC-Kurven beobachteten thermischen Verhalten. Die Homopolymere P(CPPHMA) und P(CPPOMA) mit Hexyl- und Octylspacern zeigen Schichtreflexe erster bis dritter Ordnung in den Röntgendiffraktogrammen (Abbildung 82, Bereich  $2\theta \approx 2-9^\circ$ ). Für das Homopolymer P(CPPEMA) sowie für die Copolymere mit jeweils nur 50 mol% an Seitenketten-Comonomer zeigen sich diese Reflexe nicht. Sie weisen lediglich ein sogenanntes amorphes *halo* bei einem Winkel von  $2\theta \approx 19^\circ$  auf. Homo- und Copolymere mit dem Ethylspacer sowie Copolymere mit verringerter Konzentration an CPPHMA und CPPOMA sind auch nach thermischer Behandlung der Copolymere nicht zur Strukturbildung fähig. Diese Erkenntnisse sind komplementär zu den DSC-Daten. Copolymere mit Schichtreflexen zeigen neben dem Glasübergang auch einen Isotropübergang, isotrope Copolymere ohne Schichtreflexe nicht. Die drei Reflexe des P(CPPHMA)-Homopolymers liegen bei relativen Positionen 1:2:3 ( $2\theta = 2.46^\circ:4.92^\circ:7.38^\circ$ ), was auf eine smektische Schichtstruktur

hinweist (siehe auch Polarisationsmikroskopie unter 4.4.3). Der Schichtabstand  $d$  beträgt etwa 3.6 nm, wie auch von YAMADA et al. <sup>[23]</sup> beschrieben. Aufgrund der berechneten Seitenkettenlänge von 2.13 nm <sup>[23]</sup> kann von einer partiellen Interdigitation der Seitenketten innerhalb der smektischen Schichten ausgegangen werden. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch das Homopolymer P(CPPOMA) (Reflexe 2. & 3. Ordnung:  $2\theta = 4.45^\circ:6.70^\circ$ ). Hier beträgt der Schichtabstand etwa 4.0 nm.



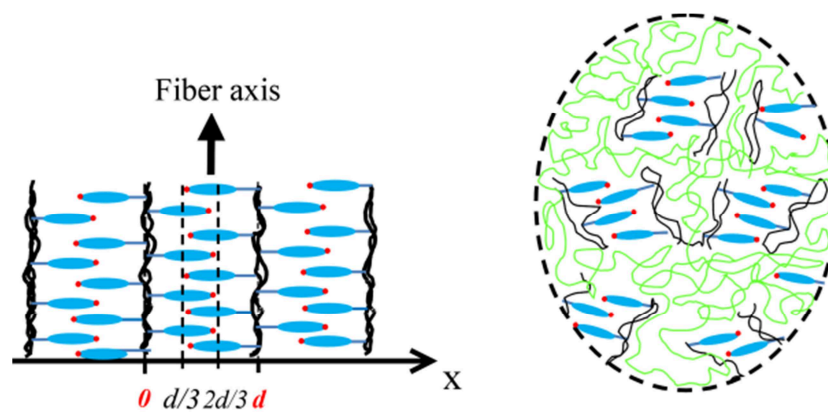
**Abbildung 82:** Röntgendiffraktogramme der Homo- und Copolymere mit CPPAMA-Comonomeren (getempert); von unten nach oben mit zunehmender Länge des Alkylspacers; jeweils dargestellt das Homopolymer sowie ein 50/50-Copolymer mit MMA.

Vergleichbar mit dem in den DSC-Kurven schwach ausgeprägten Isotropübergang für das Copolymer mit 79 mol% CPPHMA zeigt dieses auch im Röntgendiffraktogramm schwache Reflexe. Abbildung 83 zeigt, dass unterhalb dieser Konzentration nur ein isotropes Verhalten und keine Strukturbildung zu beobachten ist.



**Abbildung 83:** Röntgendiffraktogramme der Copolymerreihe P(MMA/BPMA/CPPHMA) mit steigendem Gehalt an CPPHMA ( $x = 6$ ) von unten nach oben (Proben getempert).

Oberhalb dieser Konzentration nimmt die Dominanz der Seitenketten zu, es bilden sich geordnetere Schichten und die zugehörigen Reflexe werden schärfer. Auffällig an den Röntgendiffraktogrammen sind die breiten Beugungsmaxima, die den Reflex der 3. Beugungsordnung der Schichtstruktur überlagern. Die Halbwertsbreite dieser Maxima nimmt mit sinkendem Gehalt an CPPHMA (und CPPOMA) zu. Es wird postuliert, dass es hier zu einer Störung der Ausbildung hochgeordneter Schichtstrukturen durch MMA-Segmente innerhalb der Polymerketten kommt (Verdünnungseffekt). Genauere Untersuchungen führten zu einem im Zuge der vorliegenden Arbeit von M. AL-HUSSEIN und A. BERNDT et al. <sup>[211]</sup> postulierten Strukturvorschlag innerhalb dieser Co-/Terpolymere (Publikation eingereicht). Dieser ist in Abbildung 84 gezeigt.



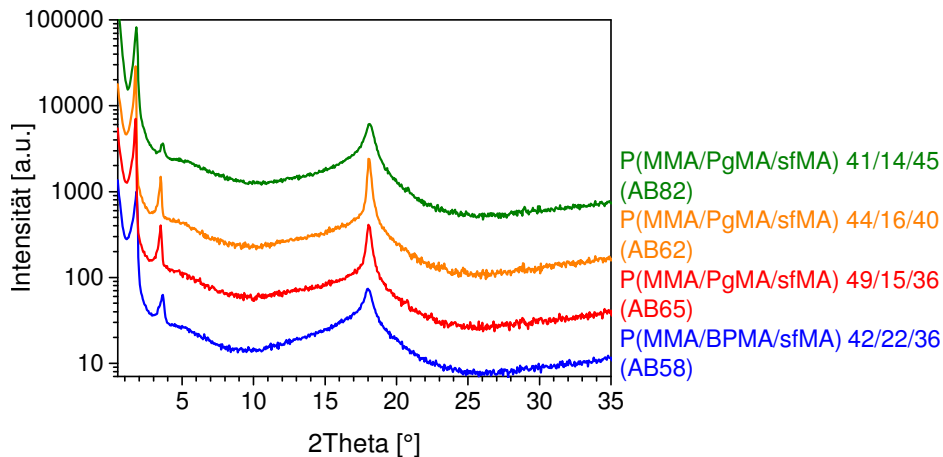
**Abbildung 84:** Schematische Darstellung einer smektischen Schichtstruktur der P(CPPHMA)-Homopolymers (links) sowie der postulierten Strukturbildung innerhalb der CPPHMA-Copolymere (rechts). <sup>[211]</sup>

Es wird vermutet, dass das zusätzliche Maximum in der Region des 3. Beugungsreflexes durch Erhöhung der Elektronendichte in Folge der Positionierung der Cyanogruppen im Bereich von einem Drittel des Schichtabstandes entsteht. Dessen Verbreiterung im Zusammenhang mit dem abnehmenden CPPHMA-Gehalt ist der allgemein weniger hoch geordneten Struktur zuzuschreiben. Temperaturabhängige Röntgenexperimente haben gezeigt, dass der Reflex ebenso wie die übrigen Schichtreflexe bei  $T_i$  verschwindet, was die Zugehörigkeit dieses Reflexes zur smektischen Struktur bestätigt.

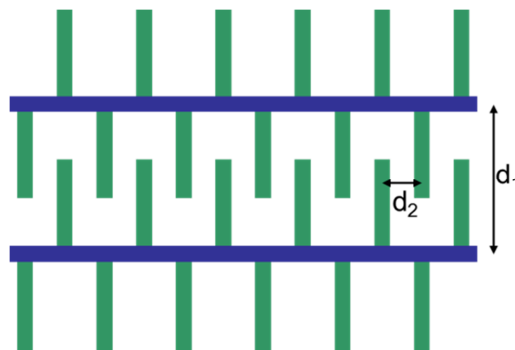
#### 4.4.2.2 Strukturbildung der semifluorierten Methacrylat-Copolymere

Gleichermaßen wie anhand der DSC-Resultate wird die Ausbildung hochgeordneter Schichtstrukturen innerhalb der semifluorierten Copolymere bei Betrachtung der in Abbildung 85 gezeigten Röntgendiffraktogramme ersichtlich. Die Ergebnisse von DSC und XRD korrelieren sehr gut. Die dargestellten Copolymere zeigen scharfe Schichtreflexe erster und zweiter Ordnung im Verhältnis 1:2, sowie einen weiteren sich aus dem amorphen *halo* heraus bildenden Reflex bei rund  $18^\circ$ . Der Abstand  $d_1$  zwischen den alternierenden Schichten aus Polymerhaupt- und Seitenketten beträgt 4.9-5.1 nm (Abbildung 86). Wie aus

früheren Arbeiten bekannt, wird vermutet, dass die semifluorierten Seitenketten innerhalb der Schichten sowohl eine Interdigitation als auch einen gewissen Neigungswinkel aufweisen. Der Reflex bei  $18^\circ$  wird als PTFE-Reflex bezeichnet <sup>[208,212]</sup>. Dieser kommt durch die hoch geordnete Anordnung der Seitenketten untereinander zustande und bezieht sich auf den Abstand  $d_2$  zwischen den fluorierten Segmenten ( $\approx 0.49$  nm), wie er auch bei PTFE nachweisbar ist <sup>[213]</sup>.

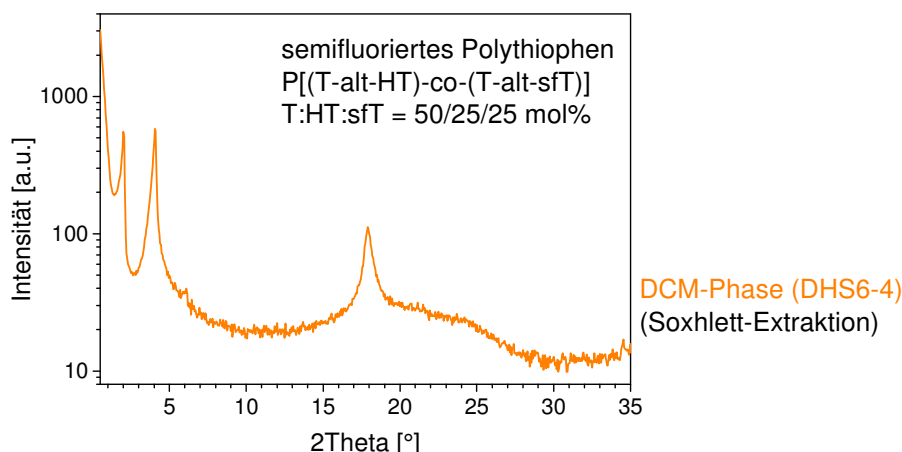


**Abbildung 85:** Röntgendiffraktogramme der semifluorierten Methacrylat-Copolymere mit steigendem Gehalt an sfMA-H10F10 von unten nach oben (Proben getempert).



**Abbildung 86:** Stark vereinfachte schematische Darstellung der lamellaren Schichtstruktur semifluorierter Methacrylat-Copolymere mit dem Schichtabstand zwischen den Polymerhauptketten (blau) und den semifluorierten Seitenketten (grün)  $d_1$  und dem Abstand der semifluorierten Seitenketten untereinander innerhalb der Schichten  $d_2$ .

Komplementär zu diesen Untersuchungen wurde auch das semifluorierte Polythiophen thermisch behandelt und anschließend mittels XRD auf Strukturbildung untersucht. Getrieben von der starken Neigung der H10F10-Seitenketten zur Schichtstrukturbildung zeigt das Copolymer scharfe Schichtreflexe erster und zweiter Ordnung sowie den von den fluorierten Segmenten stammenden PTFE-Reflex bei etwa  $18^\circ$ , wie er auch für die semifluorierten Methacrylat-Copolymere beobachtet wurde. Der Abstand zwischen Haupt- und Seitenkettenschichten beträgt für dieses Copolymersystem 4.36 nm.



**Abbildung 87:** Röntgendiffraktogramm des semifluorierten Polythiophen-Terpolymers P[(thiophen-alt-hexylthiophen)-co-(thiophen-alt-H10F10-thiophen)] mit 50 mol% Thiophen (T), 25 mol% Hexylthiophen (HT) und 25 mol% semifluoriertem Thiophen mit einer H10F10-Seitenkette (sfT) (Probe getempert); DCM-Phase der Soxhlett-Extraktion (synthetisiert von S. Dohlig nach Vorschrift von S. Stein <sup>[207]</sup>, TUD, IPF).

Aus diesen Ergebnissen heraus kann geschlussfolgert werden, dass es bei Kombination dieser selbstorganisierenden semifluorierten Methacrylat-Copolymere mit entsprechenden semifluorierten Polythiophen in Dünnschichttransistoren zur Orientierung der Haupt- und Seitenketten und folglich zur Schichtstrukturbildung im Dielektrikum und im Halbleiter kommt. Die starke Neigung der semifluorierten Segmente beider Komponenten, sich durch Phasenseparation schichtartig anzuordnen, könnte dazu führen, dass sich die alternierende Schichtstruktur aus Polymerhaupt- und Seitenketten an der Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Halbleiter fortsetzt. Das bedeutet, dass die Seitenketten des Dielektrikums mit denen des Halbleiters interagieren und an der Grenzfläche eine gemeinsame Schicht aus Seitenketten ausbilden. Das Potential dieser Wechselwirkungen hinsichtlich einer Optimierung der Grenzflächeneigenschaften sowie einem möglichen positiven Effekt auf die Transistorparameter, muss in zukünftigen Arbeiten untersucht werden.

#### 4.4.3 Sichtbarkeit des thermotropen Verhaltens mittels POM

Zusätzlich zu Untersuchungen des thermischen Verhaltens sowie der Strukturbildung flüssig-kristalliner Seitenkettenpolymere mittels DSC und XRD wurden die Mesophasen mittels optischer Polarisationsmikroskopie (POM) beobachtet.

Flüssigkristalline (Meso)Phasen lassen sich in verschiedene Gruppen unterteilen. Zwei typische Vertreter sind nematische und smektische Phasen <sup>[214,215]</sup>. Smektische Phasen sind dadurch gekennzeichnet, dass sie, anders als nematische Phasen, neben einer gemeinsamen Orientierung/Vorzugsrichtung der Mesogene zusätzlich eine schichtartige/laterale Anordnung (Fernordnung) aufweisen. Innerhalb der smektischen Phasen unterscheidet man beispielsweise in weniger geordnete SmA-Phasen und höher geordnete SmB-Phasen. Abbildung 88 zeigt eine schematische Darstellung einer kristallinen, smektischen, nematischen und isotropen Anordnung.

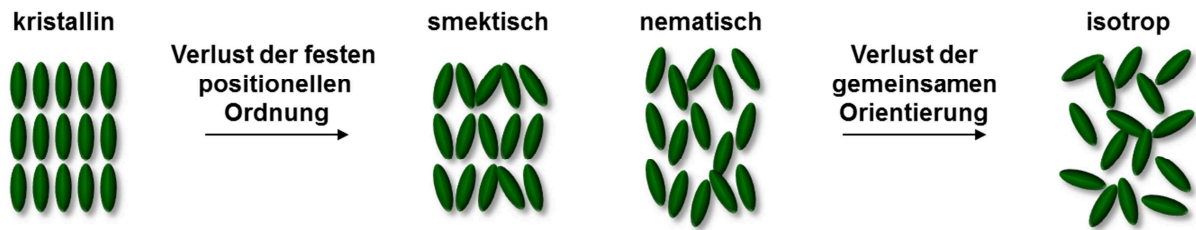


Abbildung 88: Schematische Darstellungen einer kristallinen, smektischen, nematischen und isotropen Phase (von links nach rechts).<sup>[214,216]</sup>

Abbildung 89 zeigt einen Vergleich der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen des in dieser Arbeit synthetisierten P(CPPOMA) ( $x = 8$ ) und des in der Literatur beschriebenen P(CPPUMA) ( $x = 11$ )<sup>[22]</sup>. CRAIG et al.<sup>[22]</sup> charakterisierten die flüssigkristallinen Phasen dieser Art von Polymeren als smektische A-Phasen, sofern die Alkylspacer aus fünf bis elf  $\text{CH}_2$ -Einheiten bestehen ( $x = 4$ : smektische Phase ohne genauere Spezifizierung;  $x = 3$ : kein flüssigkristallines Verhalten).

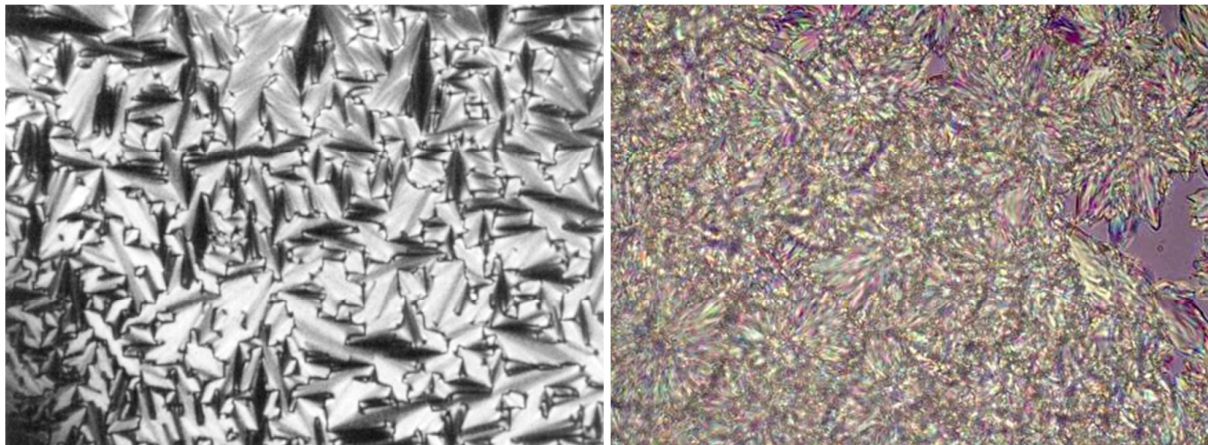


Abbildung 89: Vergleich der flüssigkristallinen Phasen von P(CPPUMA) ( $x = 11$ , links)<sup>[22]</sup> und P(CPPOMA) ( $x = 8$ , rechts); klassifiziert als smektische A-Phase (SmA).

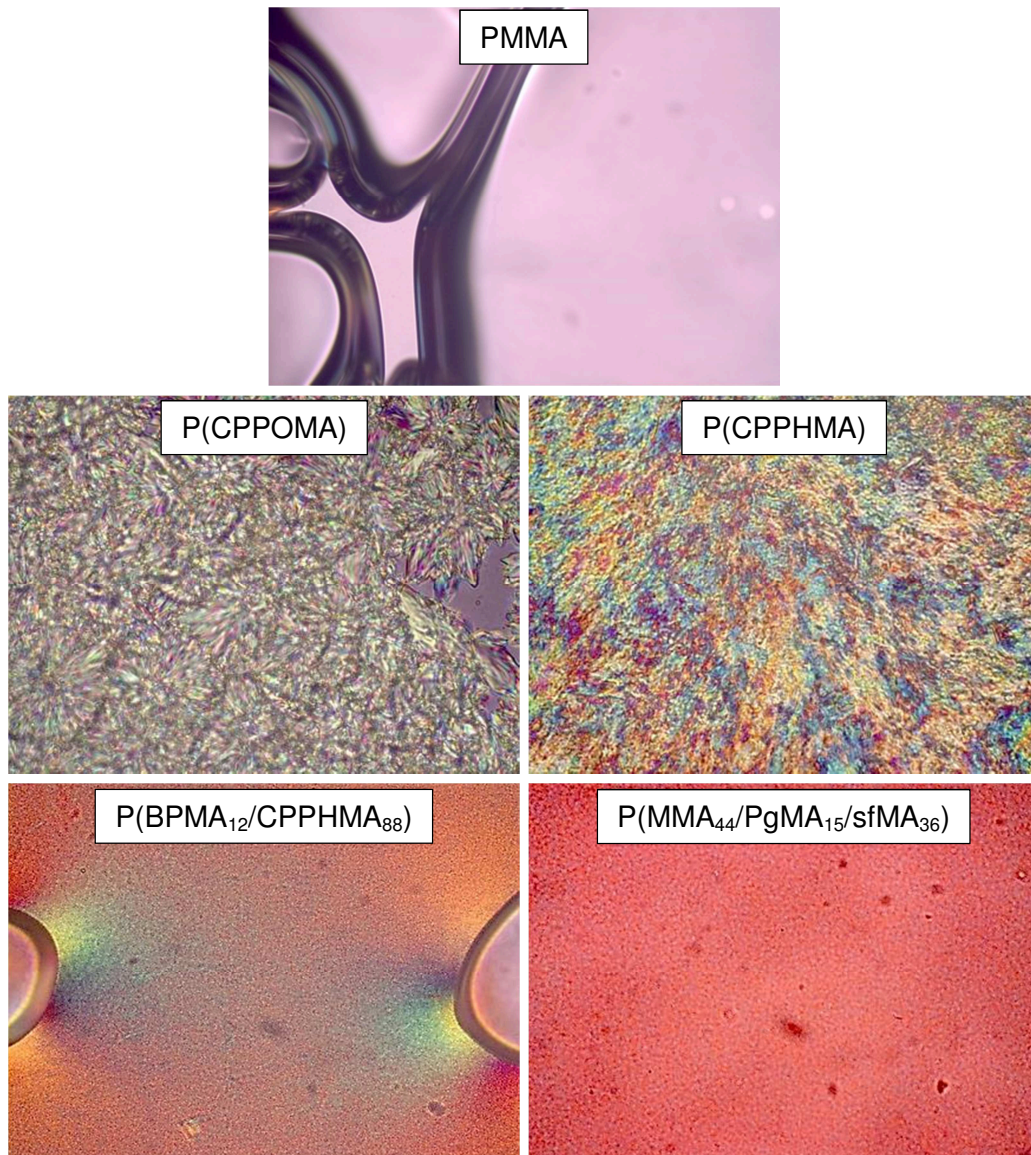
Abbildung 90 stellt die temperaturabhängigen Aufnahmen der in der vorliegenden Arbeit hergestellten Polymere PMMA, P(CPPOMA), P(CPPHMA), P(BPMA<sub>12</sub>/CPPHMA<sub>88</sub>) sowie P(MMA<sub>44</sub>/PgMA<sub>15</sub>/sfMA-H10F10<sub>36</sub>) gegenüber. Die Aufnahmen sind in aus DSC-Messungen bekannten Temperaturbereichen entstanden, in denen die Polymere flüssigkristallines Verhalten aufweisen. PMMA dient als Referenz und zeigt, wie zu erwarten, keine Mesophase.

Die beiden Homopolymere P(CPPOMA) und P(CPPHMA) weisen ein für smektische Phasen typisches Muster auf und sind (vor allem P(CPPOMA)) mit den Aufnahmen von CRAIG et al.<sup>[22]</sup> vergleichbar. CRAIG et al. definierten die Phasen der Homopolymere mit  $x = 6$  und  $x = 8$  als smektische A-Phase (SmA).



Das P(BPMA<sub>12</sub>/CPPHMA<sub>88</sub>)-Copolymer hingegen weist nur eine schwache und unspezifische Doppelbrechung auf, unterscheidet sich aber klar vom isotropen PMMA. 88 mol% des CPPHMA im Copolymer reichen demnach nicht aus, um eine höher geordnete smektische Phase zu bilden. Hier deuten die Aufnahmen eher auf eine nematische Struktur hin. Diese Beobachtungen korrelieren gut mit den Daten aus den DSC- und XRD-Untersuchungen.

Das Copolymer P(MMA<sub>44</sub>/PgMA<sub>15</sub>/sfMA-H10F10<sub>36</sub>) zeigt trotz der durch DSC- und XRD-Daten belegten hoch geordneten Schichtstruktur ebenfalls nur eine schwache Doppelbrechung und keine definierte smektische Phase. Hier ist davon auszugehen, dass die Schichtstruktur dieses semifluorierten Copolymers keine klassische smektische Struktur darstellt. Damit wäre zu erklären, dass scharfe Schichtreflexe im Röntgendiffraktogramm zu beobachten sind, aber keine typisch smektische Phase in den POM-Aufnahmen.



**Abbildung 90: POM-Aufnahmen von PMMA (Referenz) und von thermotropen flüssigkristallinen Phasen von P(CPPOMA), P(CPPHMA), P(BPMA<sub>12</sub>/CPPHMA<sub>88</sub>), P(MMA<sub>44</sub>/PgMA<sub>15</sub>/sfMA-H10f10<sub>36</sub>), in den aus DSC-Untersuchungen bekannten Temperaturbereichen, in denen die Polymere flüssigkristallines Verhalten zeigen (zwischen  $T_g$  und  $T_i$  bzw.  $T_m$  und  $T_i$ ).**

## 4.5 Charakterisierung von Struktur und Eigenschaften dünner Filme der untersuchten Methacrylat-Copolymere

Im Folgenden Kapitel werden die Beschaffenheit und die Eigenschaften der Oberflächen dünner Polymerfilme diskutiert sowie die Ausbildung geordneter Schichtstrukturen innerhalb der dünnen Filme. Dazu werden AFM- und Ellipsometriemessungen zur Bestimmung von Rauigkeiten und MSE-Werten (mean square error) als Qualitätsmerkmal herangezogen und die intrinsische Filmstruktur mittels XRR analysiert. Außerdem werden die Oberflächen von Polymer-Nanokomposit-Filmen mittels SEM untersucht.

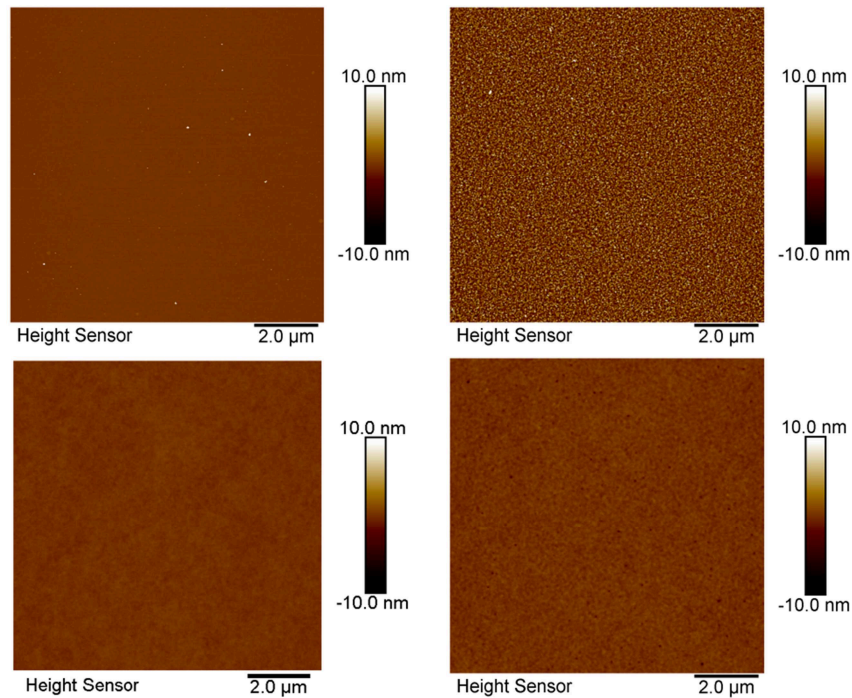
### 4.5.1 Untersuchung dünner Filme mittels AFM, Ellipsometrie und SEM

Ein wichtiges Kriterium für Dünnschichttransistoren ist die Qualität der Oberflächen/Grenzflächen der Komponenten. Die dielektrischen Materialien sollten gute Filmbildungseigenschaften zeigen und geschlossene Filme mit glatten Oberflächen bilden. Dies beeinflusst sowohl die dielektrischen Eigenschaften wie die Durchbruchfeldstärke als auch die Eigenschaften darauf abgeschiedener Halbleiter im Falle von Bottom-Gate Transistoren. Wie bereits diskutiert, wirkt sich der Untergrund (im genannten Fall das Dielektrikum) auf die Morphologie der Halbleitern (Wachstum, Kristallitgröße, ...) und folglich auf die elektrischen Eigenschaften von Transistoren aus.

Zunächst wurde der Einfluss des Substrates auf die Filmeigenschaften der in dieser Arbeit hergestellten Copolymere untersucht (Abbildung 91). Als Substrate für elektrische Charakterisierungen kamen sowohl Siliciumwafer (Si) als auch mit Aluminium beschichtete Siliciumwafer (Si-Al) zum Einsatz. Die gereinigten und unbeschichteten Siliciumwafer weisen eine sehr glatte Oberfläche mit einer Rauigkeit ( $R_a$ , averaged roughness) von 0.1-0.2 nm auf (siehe Tabelle 32 sowie Tabelle A5 im Anhang). Die mit einer circa 50 nm dicken Aluminiumschicht überzogenen Siliciumwafer zeigen eine etwas höhere Rauigkeit von 1.4 - 2.0 nm. Die Rauigkeitswerte beziehen sich auf eine betrachtete Fläche von  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ .

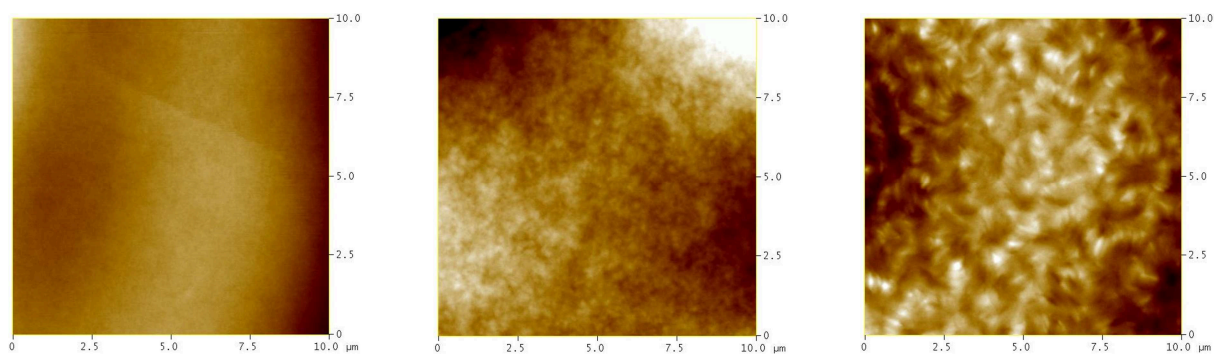
Die etwas rauere Oberfläche des Si-Al-Substrates wird durch das Aufbringen der Polymer-schichten sichtbar und messbar geglättet. Auf beiden Substraten weisen dünne Filme isotroper Polymere  $R_a$ -Werte im Bereich von 0.2-0.3 nm (siehe Wafer 106-108 & 297 und Wafer 112-114 & 298). Dies zeigt die gute Filmbildung der Methacrylat-Copolymere. Dieser Sachverhalt ändert sich jedoch im Falle einiger selbstorganisierender Polymere, die eine Phasenseparation (flüssigkristallines Verhalten) zeigen.





**Abbildung 91:** AFM-Bilder von Si-Wafer (oben links,  $R_a = 0.1 - 0.2$  nm), Si-Al-Wafer (oben rechts,  $R_a = 1.4 - 2.0$  nm), P(MMA/BPMA) auf Si-Wafer (unten links, AB94, Wafer 297,  $R_a = 0.2$  nm) und auf Si-Al-Wafer (unten rechts, AB94, Wafer 298,  $R_a = 0.3$  nm).

Im Falle der P(CPPHMA)-Homopolymere zeigt sich eine deutlich schlechtere Filmbildung. Hier liegen die Rauigkeiten im Bereich von näherungsweise 2.1-6.9 nm. Dabei machte es keinen Unterschied, ob es sich um Si- oder Si-Al-Substrate handelt. Auch der Einfluss der Temperatur beim Tempern scheint keinen systematischen Einfluss auf die Rauigkeit zu haben, obwohl visuell erkennbar ist, dass sich diese Polymere mit steigender Temperatur stärker entnetzen, am stärksten beim Tempern oberhalb  $T_i$  (Abbildung 92).



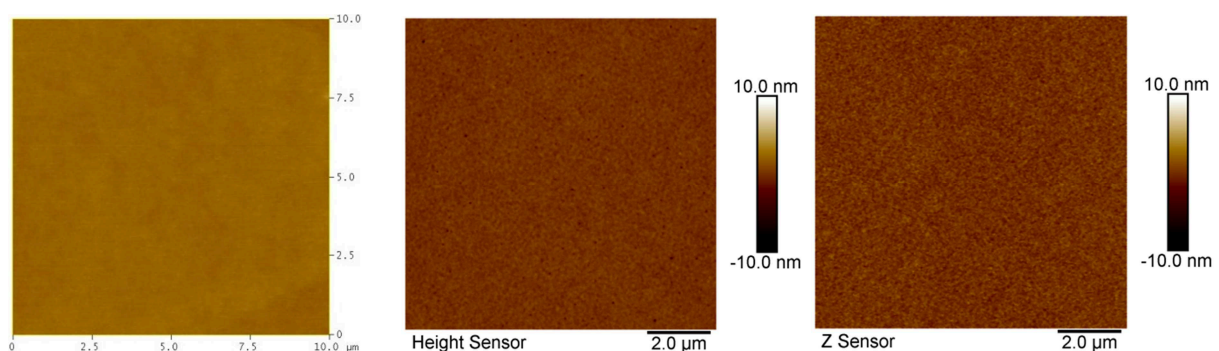
**Abbildung 92:** AFM-Bilder von P(CPPHMA) (AB44) auf Si-Al-Wafer ohne Temperung (links, Wafer 115,  $R_a = 2.3 - 5.7$  nm), mit Temperung bei 85 °C (Mitte, Wafer 116,  $R_a = 3.6 - 4.3$  nm) und bei Temperung bei 130 °C (rechts, Wafer 117,  $R_a = 3.5 - 6.9$  nm).

Copolymere mit etwa 50 mol% CPPHMA zeigen auf beiden Substraten deutlich glattere Schichten mit Rauigkeiten von 0.2-0.3 nm (ungetempert und bei 85 °C getempert), weisen

bei dieser Copolymerzusammensetzung jedoch auch keinerlei Phasenseparation/Schichtanordnung auf. Der Einfluss der flüssigkristallinen CPPHMA-Seitenkette auf die Strukturbildung ist bei dieser Zusammensetzung nicht ausreichend stark.

Semifluorierte P(MMA/sfMA-H10F10)-Copolymere der Zusammensetzung 74:26 mol%/mol% weisen auch nach thermischer Behandlung einen geringen  $R_a$ -Wert von 0.3 auf (hergestellt aus BFMB, 1 ma%). Der Wert für das getemperte semifluorierte Homopolymer liegt hingegen bei 3.5 nm. Vorteil der semifluorierten Copolymere gegenüber den CPPHMA-Copolymeren ist, dass erstere eine ausgeprägte Strukturbildung bereits bei einer sfMA-Konzentrationen von etwa 35 mol% sfMA-H10F10 aufweisen, was mit den sehr starken Interaktionen zwischen den fluorierten Segmenten der Seitenketten zu begründen ist. Dünne Filme aus Copolymeren dieser Zusammensetzung zeigen keine Entnetzung der Polymerschichten in Folge thermischer Behandlung und bilden glatte, niedrigenergetische Oberflächen durch die Anreicherung der Oberfläche mit F (siehe Kontaktwinkelmessungen in Kapitel 4.5.3)

Ellipsometrische Messungen haben ergeben, dass Filme, die aus Dichlormethan (DCM) gespincoated wurden, in der Regel schlechter waren, als Filme, die beispielsweise aus Methylethylketon (MEK) oder Butylacetat (ButAc) abgeschieden wurden (Tabelle 32). Zu erkennen war dies an erhöhten MSE-Werten (mean square error), welche umso höher sind, je schlechter sich Modelldaten und Messwerte zur Übereinstimmung bringen lassen und somit ein Maß für die Filmqualität bezüglich Rauigkeit und Homogenität darstellen. MSE-Werte sollten möglichst unter 10 liegen. Generell sind flüchtige Lösungsmittel weniger zum Spincoating geeignet, da sie bereits während des Prozesses unkontrolliert verdampfen und daraus weniger homogene Filme resultieren. Gemäß den AFM-Ergebnissen ist jedoch zwischen DCM, MEK und ButAc kein signifikanter Unterschied zu sehen (Abbildung 93, vergleiche Wafer 106 und 112 mit Wafer 297 und 298).



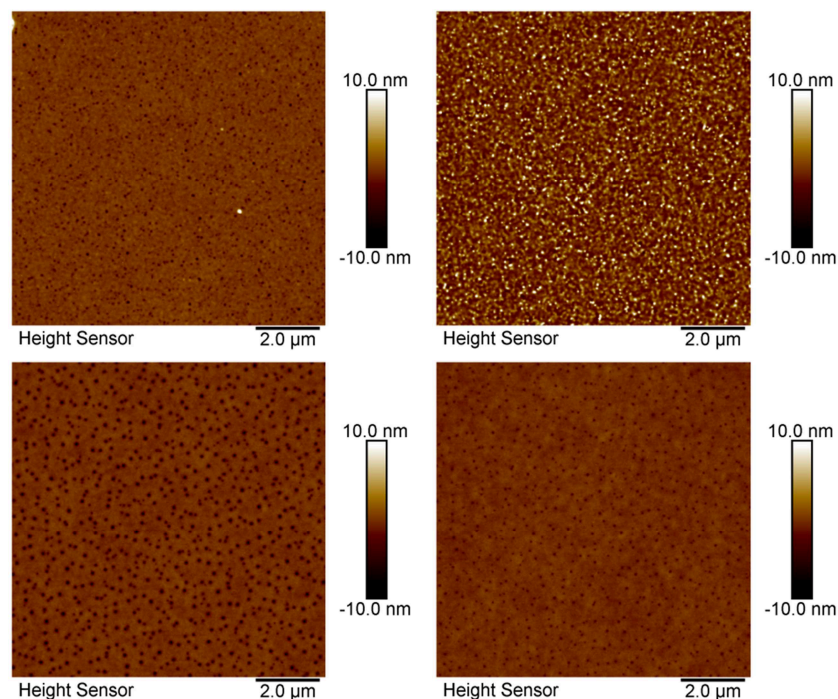
**Abbildung 93: AFM-Bilder von PMMA (AB06) und P(MMA/PPMA) (AB94) auf Si-Al-Wafer, gespincoated aus DCM (links, 1 ma%, Wafer 112,  $R_a = 0.2 - 0.3$  nm), aus MEK (Mitte, 1 ma%, Wafer 298,  $R_a = 0.3$  nm) und aus ButAc (rechts, 2 ma% Wafer 365,  $R_a = 0.5$  nm.)**

Erfahrungsgemäß ist vor allem bei flüchtigen Lösungsmitteln wie DCM oder  $\text{CHCl}_3$  das Ergebnis umso schlechter, je höher konzentriert die Lösungen sind. Ein schnelles Verdampfen des Lösungsmittels hinterlässt hier einen noch unregelmäßigeren Polymerfilm auf

dem Substrat (wellig, stufenförmig). Bei Verwendung von MEK scheint es keinen Einfluss zu haben, ob die Filme aus Lösungen mit Konzentration von 1, 2 oder 3 ma% abgeschieden werden. Die mittels AFM ermittelten Rauigkeiten der Filme liegen bei 0.2-0.3 nm (Wafer 298, 300 & 301). Der Film, der aus 1 ma%iger Lösung präpariert wurde, weist die geringste Schichtdicke auf, wodurch der Einfluss der Substratrauigkeit hier am größten ist, jedoch ist auch hier die Oberflächenrauigkeit nicht signifikant erhöht.

Die in dieser Arbeit angewandte UV-Vernetzung zeigt keinerlei Einfluss auf die Rauigkeit der bestrahlten Filme. Unbestrahlte (Wafer 298) sowie bestrahlte Proben (Wafer 302) weisen Werte im Bereich  $R_a = 0.3$  nm auf.

Die thermische Vernetzung hingegen zeigt einen deutlichen Einfluss auf die Filmrauigkeit. Der unvernetzte Film (Wafer 303) zeigt einen  $R_a$ -Wert von 0.4 nm, der als Einzelschicht thermisch vernetzte Film (Wafer 304) hingegen einen Wert von 1.6 nm. Dies ist auch deutlich im AFM-Bild zu sehen (Abbildung 94).

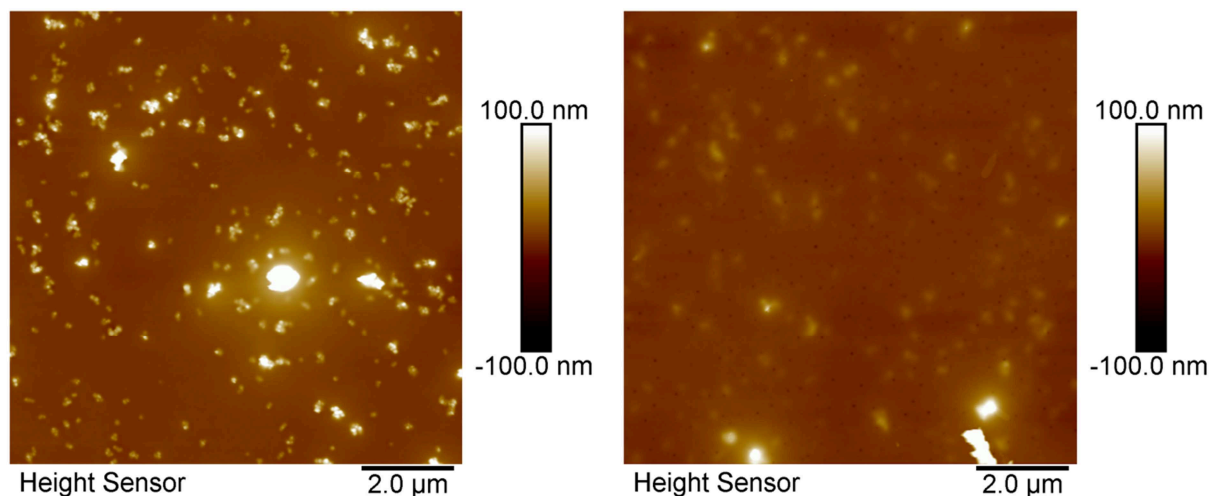


**Abbildung 94:** AFM-Bilder von P(MMA/PgMA) (AB92) auf Si-Al-Wafer unvernetzt (oben links, Wafer 303,  $R_a = 0.4$  nm) und mit TAMB vernetzt als Einzelschicht (oben rechts, Wafer 304,  $R_a = 1.6$  nm), als Doppelschicht (unten links, Wafer 305,  $R_a = 0.6$  nm) und als Dreifachschicht (unten rechts, Wafer 306,  $R_a = 0.4$  nm).

Diese thermisch induzierte Rauigkeit lässt sich jedoch durch mehrfaches Beschichten reduzieren. So weisen die Oberflächen der Proben, die aus zwei bzw. drei jeweils thermisch vernetzten Schichten bestehen, nur noch Rauigkeiten von 0.6 nm (Wafer 305) bzw. 0.4 nm (Wafer 306) auf. Der  $R_a$ -Wert des aus drei Lagen aufgebauten Polymerfilms entspricht dem der unvernetzten Probe. Es wird vermutet, dass die dunklen Flecken Stellen/Löcher

repräsentieren, an denen das Aluminium ( $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) frei liegt bzw. von einer nur sehr dünnen Polymerschicht bedeckt ist. Grund dafür könnte sein, dass sich die Polymerlösung vermehrt in den „Tälern“ des leicht raueren Substrates einfindet, was durch anschließendes Tempern (über  $T_g$ ) begünstigt wird und zu einer höheren Rauigkeit führt. Durch die zweite Lage werden die Täler weiter mit Polymer gefüllt und Spitzen überdeckt, wodurch sich die Rauigkeit verringert. Die dritte Lage bildet schließlich einen glatten, geschlossenen Film.

Ein zu erwartender Effekt durch das Einbringen von  $\text{BaTiO}_3$ -Nanopartikeln in die Polymermatrix ist, dass die Oberfläche dieser Nanokomposite eine erhöhte Rauigkeit aufweist. So zeigt die Oberfläche eines Nanokomposit-Films von  $\text{P(MMA/PgMA)}$  mit 10 ma% Nanopartikeln (Partikeldurchmesser ca. 55 nm) eine Rauigkeit von 8.6 nm auf (Abbildung 95, Wafer 307). Um die Rauigkeit zu reduzieren wurde die Nanokomposit-Schicht mit zwei weiteren Polymerschichten (ohne Nanopartikel, jede Schicht thermisch vernetzt) beschichtet (Wafer 308). Am AFM-Bild ist deutlich erkennbar, dass die Nanopartikel nun von Polymer überdeckt sind. Der  $R_a$ -Wert ist von 8.6 nm auf 4.1 nm gesunken. Die in Tabelle 32 angegebenen MSE-Werte sind deutlich höher als für die übrigen Proben. Hierfür sind neben Rauigkeitseffekten vor allem auch Streueffekte durch die Nanopartikel verantwortlich, weswegen diese Werte nur bedingt zur Charakterisierung der Oberflächenqualität herangezogen werden sollten.

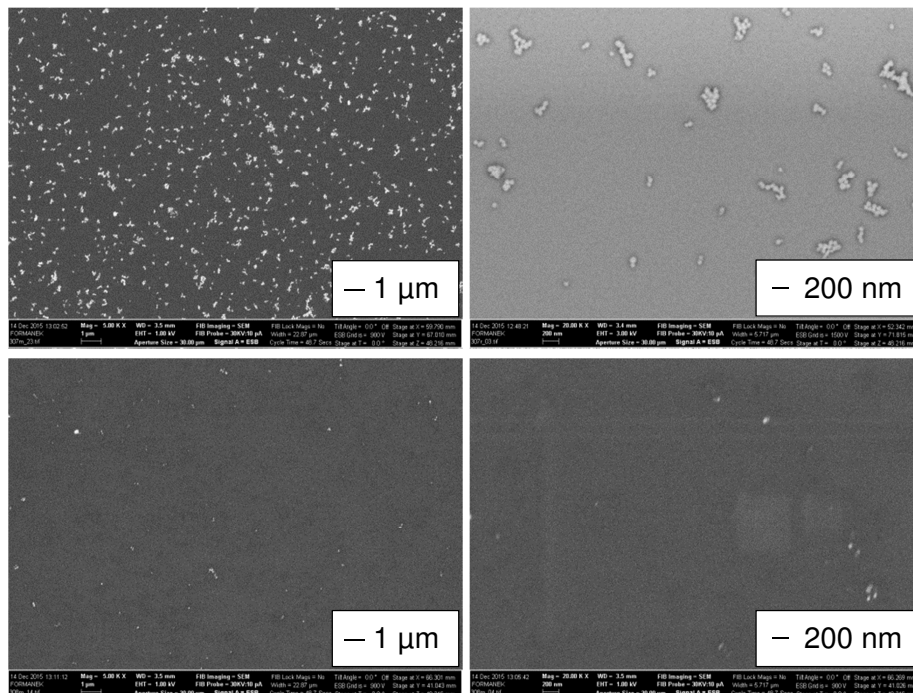


**Abbildung 95:** AFM-Bilder von  $\text{P(MMA/PgMA)}$  (AB92) mit  $\text{BaTiO}_3$ -Nanopartikeln (ca. 55 nm) auf Si-Al-Wafer als Einzelschicht (links, Wafer 307,  $R_a = 8.6$  nm) sowie als Dreifachschicht mit zwei zusätzlichen  $\text{P(MMA/PgMA)}$ -Schichten (rechts, Wafer 308,  $R_a = 4.1$  nm); die Schichten wurden thermisch mit TAMB vernetzt.

Zusätzlich zu AFM-Messungen wurden die Nanokomposit-Schichten mittels SEM untersucht (Abbildung 96 und Abbildung 97). Die Bilder in Abbildung 96 zeigen, dass die Partikel nicht einzeln vorliegen, sondern sich zu meist kleineren Agglomeraten zusammenschließen. Diese wiederum sind homogen in der Polymermatrix verteilt. Die Abbildung zeigt weiterhin ganz eindeutig, wie in einer einzelnen Nanokomposit-Schicht aus  $\text{P(MMA/PgMA)}$  und 10 ma%  $\text{BaTiO}_3$  (bezogen auf das Polymer) die Nanopartikel in/auf der Oberfläche liegen und aus

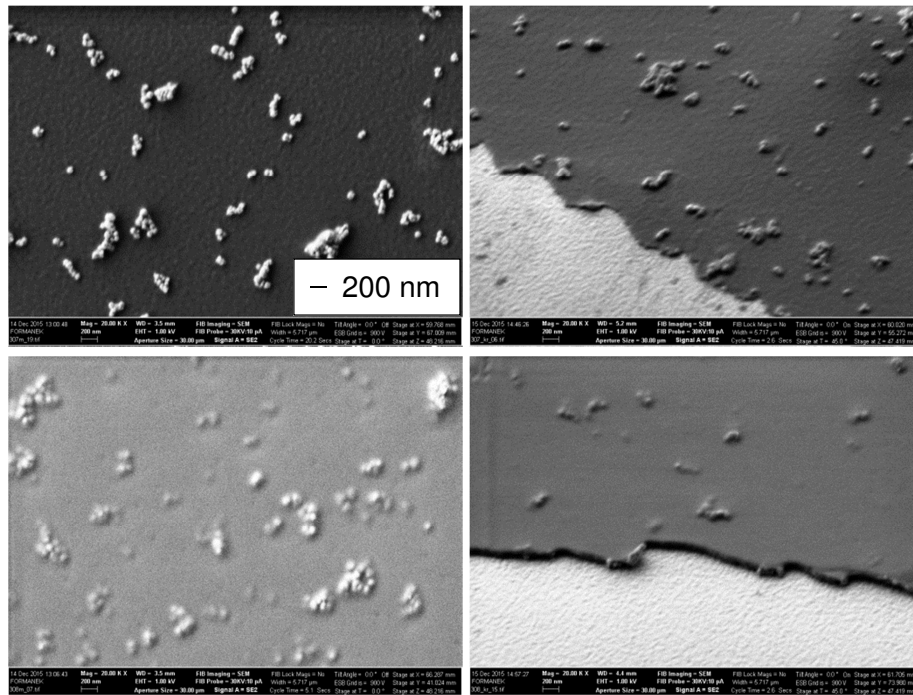


dem Polymerfilm herausragen. Dadurch wird die Rauigkeit der Schicht erhöht und es können vermehrt Stellen auftreten, an denen der Film um die Partikel sowie um deren Agglomerate herum nicht vollständig geschlossen ist, was negative Auswirkungen auf elektrische Messungen hat. Anhand der unteren Aufnahmen in Abbildung 96 wird der positive Effekt der Mehrfachbeschichtung deutlich. Es sind kaum noch Partikel erkennbar, was beweist, dass sich die weiteren Polymerschichten über die Partikel der unteren Nanokomposit-Schicht legen, die Partikel umhüllen und so die Oberfläche schließen und glätten.



**Abbildung 96: SEM-Aufnahmen mit ESB-Detektor von P(MMA/PgMA)-BaTiO<sub>3</sub>-Nanokompositen (dünne Filme auf Si-Wafer) als Einzelschicht (oben) sowie als Dreierschicht mit zwei zusätzlichen P(MMA/PgMA)-Schichten (unten); jede der Schichten wurde nach der Abscheidung thermisch mit TAMB vernetzt.**

Neben Aufnahmen mit dem ESB-Detektor (energy selective backscattered), welcher die Rückstreuielektronen detektiert und einen Materialkontrast zeigt, wurden auch SEM-Bilder unter Verwendung eines SE2-Detektors (secondary electron) aufgenommen, welcher die Sekundärelektronen detektiert und einen Topographiekontrast zeigt. Diese sind in Abbildung 97 dargestellt. Mit diesem Detektor wurden die bisherigen Ergebnisse bestätigt und erweitert. Zwar scheint die Filmoberfläche durch die angewandte Mehrfachbeschichtung nicht gänzlich geglättet, da die Nanopartikel immer noch Erhöhungen bilden. Jedoch sind sie sichtbar von Polymer überzogen, was sich an der Unschärfe der Bilder zeigt und auch mit dem verringerten Rauigkeitswert aus den AFM-Untersuchungen korreliert.



**Abbildung 97:** SEM-Aufnahmen mit SE2-Detektor von P(MMA/PgMA)-BaTiO<sub>3</sub>-Nanokompositen (dünne Filme auf Si-Wafer) als Einzelschicht (oben) sowie als Dreierschicht mit zwei zusätzlichen P(MMA/PgMA)-Schichten (unten); jede der Schichten wurde nach der Abscheidung thermisch mit TAMB vernetzt.

**Tabelle 32:** Gegenüberstellung von Präparationsbedingungen dünner Polymerfilme (Spincoating) und den Rauigkeitswerten  $R_a$  (AFM, betrachtete Fläche 10.10  $\mu\text{m}^2$ ) sowie den Schichtdicken und MSE-Werten (Ellipsometrie).

Wafer	Substrat	Polymer	LM, c [ma%]	CL / $\Delta T$	$R_a$ [nm]	Ellipsometrie $d$ [nm] / MSE
-	Si	-	-	-	0.1-0.2	-
-	Si-Al	-	-	-	1.4-2.0	-
297	Si	P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> )	MEK, 1	-	0.21	54 / 1.4
298	Si-Al	P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> )	MEK, 1	-	0.29	61 / 1.5
115	Si-Al	P(CPPHMA)	DCM, 1	-	2.29-5.66	140 / 11.6
116	Si-Al	P(CPPHMA)	DCM, 1	$\Delta T$ : 85 °C, 2 d	3.58-4.27	193 / 49.0
117	Si-Al	P(CPPHMA)	DCM, 1	$\Delta T$ : 130 °C, 4 h	3.54-6.87	-
112	Si-Al	PMMA	DCM, 1	-	0.23-0.26	160 / 5.1
298	Si-Al	P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> )	MEK, 1	-	0.29	61 / 1.5
365	Si-Al	P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> )	ButAc, 2	-	0.47	71 / 1.9
303	Si-Al	P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )	MEK, 1	-	0.43	62 / 1.4
304	Si-Al	P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )	MEK, 1	T-CL (130 °C)	1.56	63 / 2.6
305	Si-Al	2 x P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )	MEK, 1	je T-CL, (130°C)	0.63	117 / 6.2
306	Si-Al	3 x P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )	MEK, 1	je T-CL, (130°C)	0.37	169 / 3.2
307	Si-Al	P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> ) mit 10 ma% BaTiO <sub>3</sub> -NPs	PGMEA, 1	T-CL (130 °C)	8.57	50 / 10.5
308	Si-Al	3 x P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> ) mit 10 ma% BaTiO <sub>3</sub> -NPs in erster Schicht	1) PGMEA, 2 2)&3) ButAc, 1.5	je T-CL, (130°C)	4.14	137 / 36.0

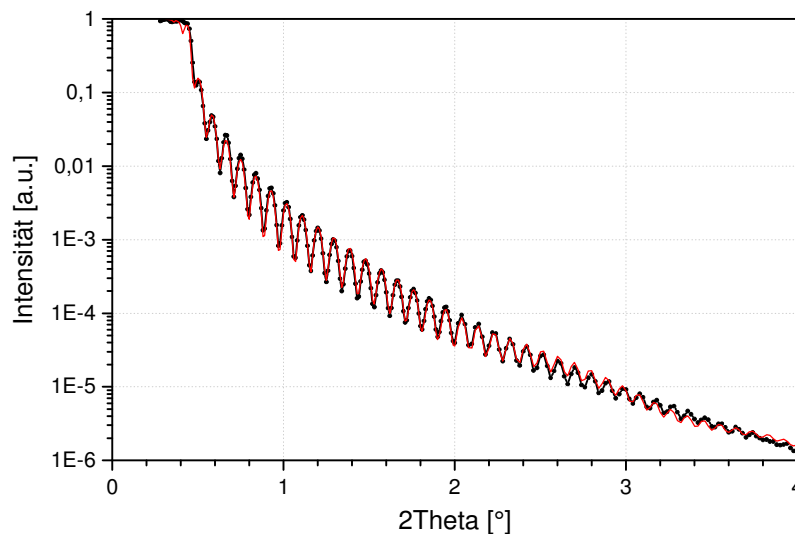
LM: Lösungsmittel, c: Konzentration, CL: cross-linking,  $\Delta T$ : Temperung,  $d$ : Schichtdicke, MSE: mean square error; Spincoating: 2000 U/min, 500 (U/min)/s, 60 s

#### 4.5.2 Strukturuntersuchungen in dünnen Filmen mittels XRR

Mittels Röntgenreflektometrie (XRR) wurden die Filme ergänzend hinsichtlich ihrer Filmqualität und zusätzlich auf intrinsische Strukturen wie der Ausbildung alternierender Schichtstrukturen untersucht. Qualitativ hochwertige, glatte Filme sind durch das Auftreten von Kiessigringen gekennzeichnet. Zusätzliche Strukturen sind an Bragg-Reflexen und dem Verhältnis ihrer Beugungswinkel zu erkennen. Für alternierende laterale Schichten beträgt dieses Verhältnis der ersten drei Beugungsordnungen beispielsweise 1:2:3 (lamellare Morphologie)

##### 4.5.2.1 Struktur dünner Filme der CPPAMA-Copolymer-Systeme

Die CPPAMA-Homopolymere und Copolymere lassen sich auf Siliciumsubstraten zu glatten Filmen mit homogener Filmdicke spincoaten, was an den ausgeprägten, scharfen Kiessigringen in Abbildung 98 zu erkennen ist.



**Abbildung 98:** XRR-Kurve eines ungetemperten Films des Homopolymers P(CPPHMA) (AB44) auf Siliciumwafer.

Bragg-Reflexe, die auf eine zusätzliche Struktur innerhalb des dünnen Films hindeuten, sind, wie für ungetemperte Proben zu erwarten, nicht zu erkennen. Getemperte Filme der Homopolymere waren nicht messbar, da sie vollständig entnetzten. Für getemperte Copolymere waren keine Reflexe smektischer Schichten zu erkennen, was mit den Daten aus DSC- und XRD-Messungen korreliert. Das zeigen die in Abbildung 99 dargestellten XRR-Kurven eines nativen sowie eines thermisch behandelten Filmes des P(MMA<sub>12</sub>/CPPHMA<sub>88</sub>)-Copolymers.

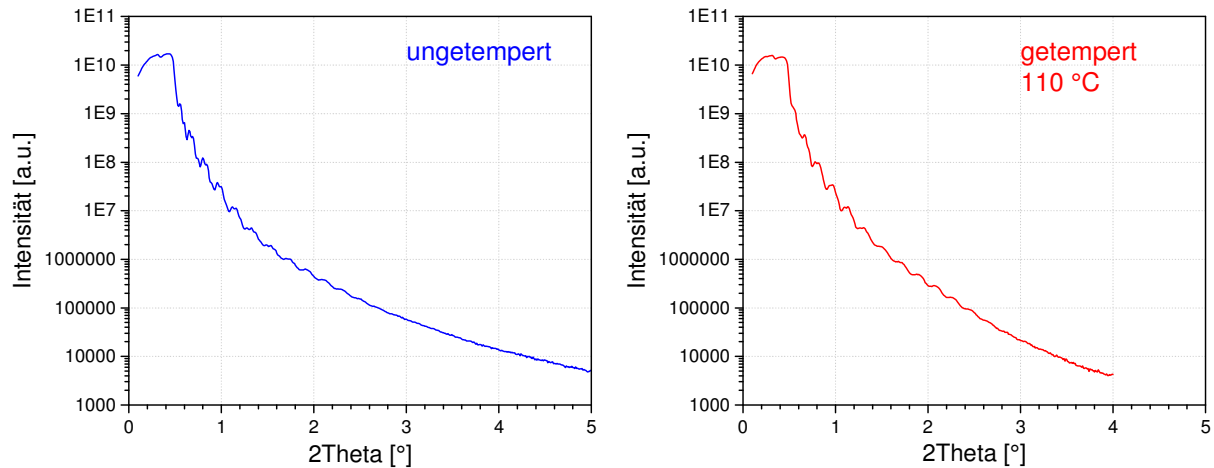


Abbildung 99: XRR-Kurven eines ungetemperten und eines getemperten Films des P(MMA<sub>12</sub>/CPPHMA<sub>88</sub>)-Copolymers (AB43) auf Si-Al-Wafern.

#### 4.5.2.2 Struktur dünner Filme semifluorierter Methacrylat-Copolymere

Im Vergleich zu den CPPAMA-enhaltenden Copolymeren zeigen die semifluorierten Methacrylat-Copolymere mit H10F10-Seitenketten eine ausgeprägte Neigung zu Phasenseparation und Schichtstrukturbildung. Neben DSC- und XRD-Ergebnissen wird dies von den XRR-Untersuchungen bestätigt. Abbildung 100 zeigt, dass sogar schon ein nicht getemperter Filme (grüne Kurve) des Copolymers P(MMA/PgMA/sfMA) mit 36 mol% des semifluorierten Comonomers breite Beugungsmaxima aufweist, die sich durch thermische Behandlung zu deutlichen Bragg-Reflexen erster und zweiter Ordnung ausbilden.

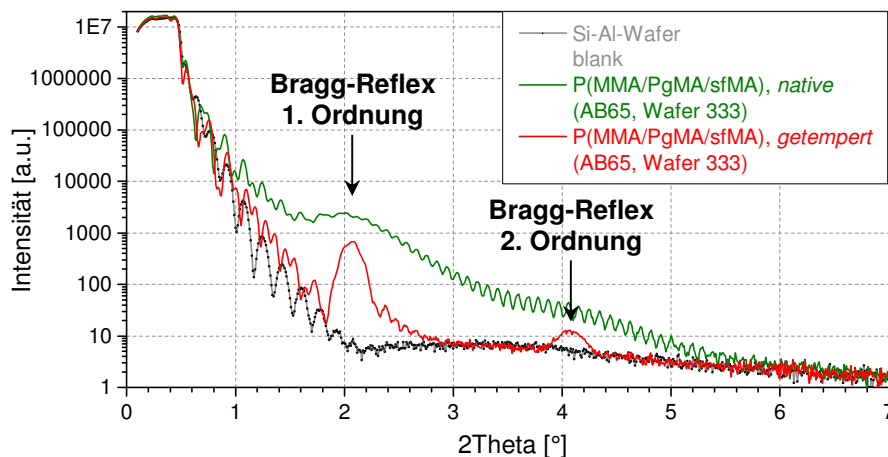
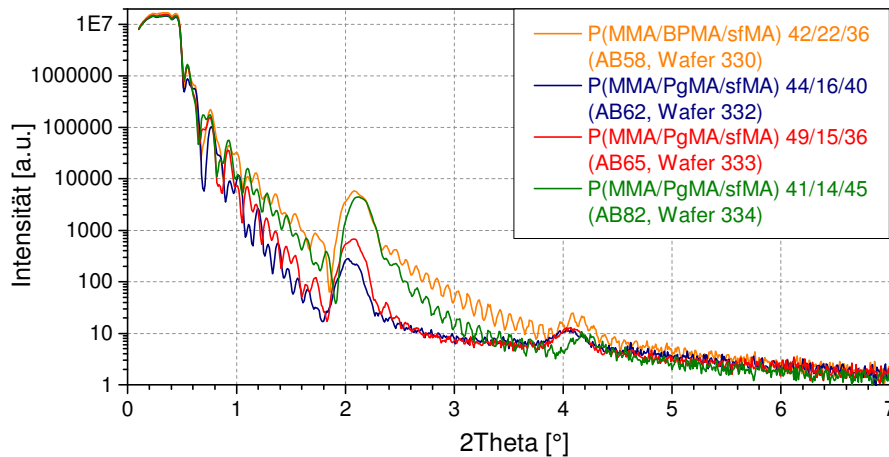


Abbildung 100: XRR-Kurven eines ungetemperten und eines bei 130 °C getemperten Films des Copolymers P(MMA<sub>49</sub>/PgMA<sub>15</sub>/sfMA<sub>36</sub>) (AB65) auf Si-Al-Wafern sowie eines unbeschichteten Si-Al-Wafers.

Die Beugungsmaxima befinden sich bei circa 2.05° und 4.08° (in  $2\theta$ ) und weisen somit ein Verhältnis von 1:2 auf, was die schichtartige Struktur aus alternierenden Polymerhaupt- und Seitenketten auch im dünnen Film bestätigt. Abbildung 101 zeigt, dass dies gleichermaßen



für alle getemperten dünnen Filme der in der vorliegenden Arbeit synthetisieren semi-fluorierten Copolymere der Fall ist. Der Schichtabstand beträgt zwischen 4.1 und 4.3 nm. Die Form der Kiessigringe mit jeweils zwei benachbarten Maxima (besonders gut an der roten Kurve in Abbildung 100 zu sehen) kommt durch Überlagerungen der Kiessigringe des Polymerfilms mit denen der Aluminiumschicht zustande und ist kein Hinweis auf eine verminderte Filmqualität.



**Abbildung 101:** XRR-Kurven thermisch behandelter Filme der semifluorierten Copolymere  $P(MMA_{42}/BPMA_{22}/sfMA_{36})$  (AB58),  $P(MMA_{44}/PgMA_{16}/sfMA_{40})$  (AB62),  $P(MMA_{49}/PgMA_{15}/sfMA_{36})$  (AB65) und  $P(MMA_{41}/PgMA_{14}/sfMA_{45})$  (AB82) auf Si-Al-Wafern.

Da es sich bei den untersuchten Copolymeren um Terpolymere handelt, deren Funktion zum einen Vernetzbarkeit und zum anderen Selbstorganisation sein soll, wurde untersucht, inwiefern eine vorangehende Vernetzung die Strukturbildung beeinflusst. Dazu wurden Filme des Copolymers  $P(MMA_{42}/BPMA_{22}/sfMA_{36})$  zunächst UV-vernetzt und anschließend getempert (Abbildung 102), sowie Filme des Copolymers  $P(MMA_{49}/PgMA_{15}/sfMA_{36})$  mit TAMB versetzt, wobei hier die thermische Vernetzung und gleichermaßen induzierte Phasenseparation parallel ablaufen (Abbildung 103).

Es ist eindeutig zu verzeichnen, dass eine UV-Vernetzung die Schichtstrukturbildung vollständig hemmt. Die blaue sowie die grüne Kurve in Abbildung 102 sind nahezu identisch. Die unvernetzt getemperte Probe weist die Bragg-Reflexe auf, die zuvor vernetzte nicht. Grund dafür sind veränderte Eigenschaften und verminderte Beweglichkeit der Ketten durch die Netzworkebildung. Dies kann zusätzlich als indirekter Nachweis für eine stattgefundene Vernetzungsreaktion in Folge der UV-Belichtung gedeutet werden.

Im Falle der thermischen Vernetzung sind sowohl bei der Probe ohne Zusatz von TAMB als auch bei der Probe, die mit TAMB vernetzt wurde, die Bragg-Reflexe erster und zweiter Ordnung vorhanden. Hier hat in beiden Fällen die thermische Behandlung zur Ausbildung einer hochgeordneten Schichtstruktur geführt. Grund dafür ist, dass der Vernetzungsprozess sowie die Phasenseparation simultan beim Temperprozess ablaufen.

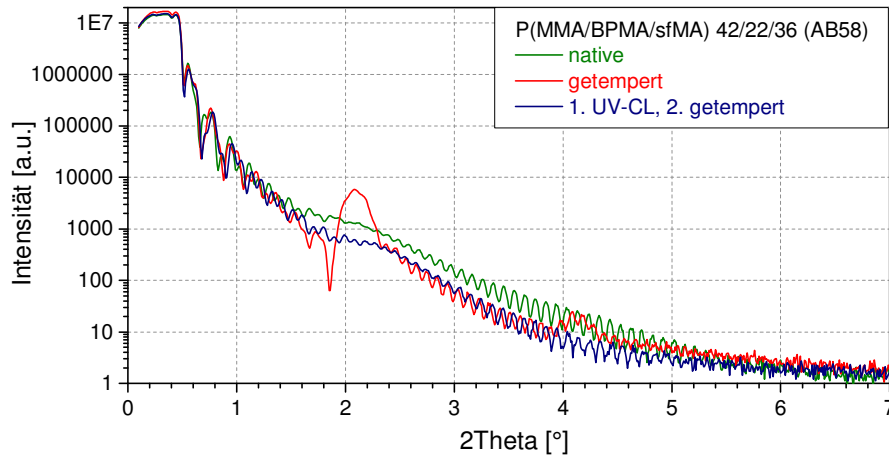


Abbildung 102: XRR-Kurven des semifluorierten Copolymers P(MMA<sub>42</sub>/BPMA<sub>22</sub>/sfMA<sub>36</sub>) (AB58) als nativer Polymerfilm ohne thermische Behandlung (grün), als getemperteter Film (rot) sowie als zuvor UV-vernetzter und anschließend getemperteter Polymerfilm (lila).

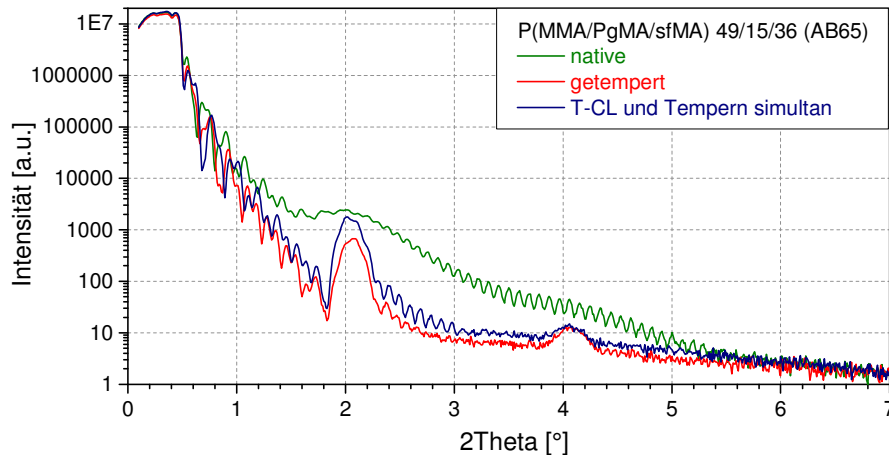


Abbildung 103: XRR-Kurven des semifluorierten Copolymers P(MMA<sub>49</sub>/PgMA<sub>15</sub>/sfMA<sub>36</sub>) (AB65) als nativer Polymerfilm ohne thermische Behandlung (grün), als getemperteter Film (rot) sowie als zeitgleich thermisch mit TAMB vernetzter und getemperteter Polymerfilm (lila).

#### 4.5.3 Kontaktwinkelmessungen mittels ADSA-P

Ein weiterer Vorteil, den beispielsweise semifluorierte Methacrylat-Copolymere mit sich bringen, sind deren stark hydrophobe Eigenschaften. Diese sorgen im Transistor für eine verringerte Wasseradsorption, folglich für eine Verringerung von Ladungsträgerfallen, was positive Auswirkungen auf den Transistor hat <sup>[29]</sup>. Um die Hydrophobie der in dieser Arbeit hergestellten Copolymere zu charakterisieren, wurden Kontaktwinkelmessungen mittels ADSA-P <sup>[217-219]</sup> (achsensymmetrische Tropfenprofilanalyse) mit Wasser als Messflüssigkeit durchgeführt. Je höher der Kontaktwinkel gegen Wasser ist, desto hydrophober ist die Oberfläche. Werden aus den gemessenen Kontaktwinkeln Oberflächenenergien berechnet, so sind diese nur im Falle von ideal glatten, homogenen, chemisch einheitlichen, isotropen, nicht löslichen, nicht quellbaren und nicht reaktiven Oberflächen korrekt. Ist eine Oberfläche

beispielsweise rau, so erhöht sich in Folge dessen der Kontaktwinkel im Falle hydrophober Materialien. <sup>[158,217,220]</sup>

Die Einteilung in hydrophile und hydrophobe Oberflächen mittels Kontaktwinkel ist wie folgt <sup>[220]</sup>:

Kontaktwinkel $\geq 10^\circ \dots < 90^\circ$	hydrophil
Kontaktwinkel $\geq 90^\circ \dots < 150^\circ$	hydrophob

Die Berechnung der Oberflächenenergien erfolgte aus den gemessenen Fortschrittswinkeln  $\theta_a$  mit Hilfe von Gleichung 19, die aus einer Kombination der YOUNG'schen Gleichung (Gleichung 20) und der von KWOK und NEUMANN entwickelten Zustandsgleichung (*Equation of State*, Gleichung 21) resultiert. <sup>[158]</sup>

$$\cos\theta = -1 + 2 \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}} \cdot e^{-\beta \cdot (\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2} \quad \text{Gleichung 19}$$

$$\gamma_{lv} \cdot \cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad \text{Gleichung 20}$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - 2 \cdot \sqrt{\gamma_{lv} + \gamma_{sv}} \cdot e^{-\beta \cdot (\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2} \quad \text{Gleichung 21}$$

$\theta$  ist der Kontaktwinkel,  $\gamma_{sv}$  ist die Grenzflächenenergie an der Grenzfläche fest-gasförmig,  $\gamma_{lv}$  an der Grenzfläche flüssig-gasförmig und  $\gamma_{sl}$  an der Grenzfläche fest-flüssig. Der Parameter  $\beta$  stellt eine empirische ermittelte Konstante dar und beträgt  $0.0001247 \text{ (m}^2/\text{mJ)}^2$ .

Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen sowie die berechneten Oberflächenenergien sind in Abbildung 104 und Tabelle 33 gegenübergestellt.

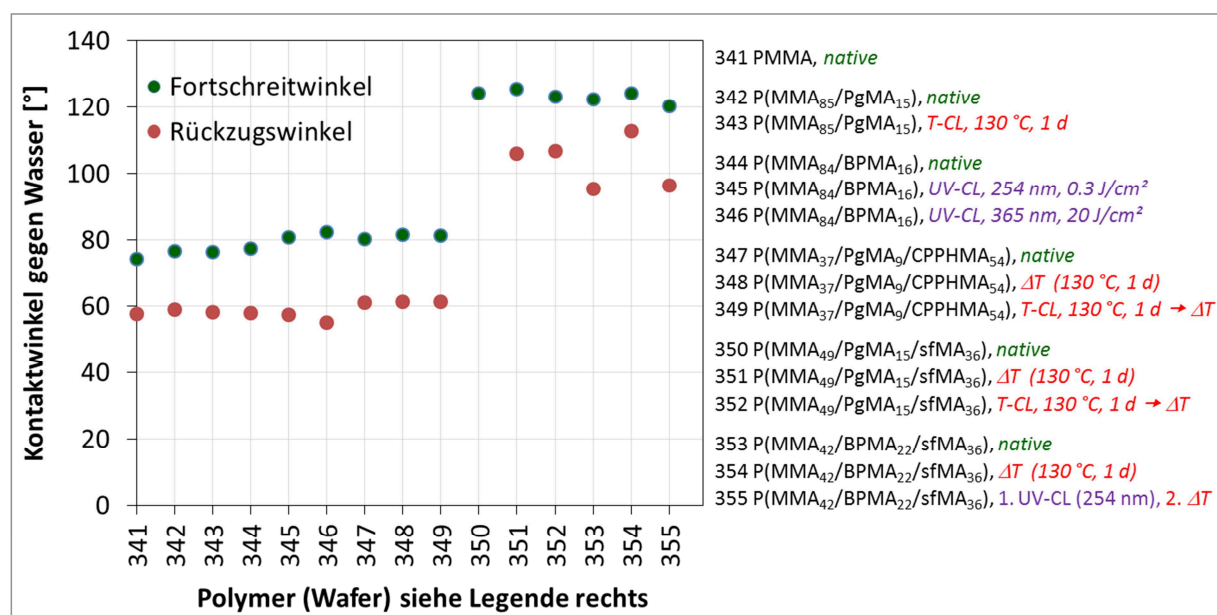


Abbildung 104: Graphische Darstellung der mittels ADSA-P gegen Wasser gemessenen Fortschritt- und Rückzugswinkel ( $\theta_a$  und  $\theta_r$ ) ausgewählter synthetisierter Copolymere.

Der Fortschrittswinkel für PMMA beträgt  $74.2^\circ$  ( $\gamma_{sv} = 38.7 \text{ mN/m}$ , Literatur:  $39.3 \text{ mN/m}$  <sup>[158]</sup>). Die sehr gute Übereinstimmung der aus dem gemessenen Kontaktwinkel berechneten Oberflächenenergie mit dem Literaturwert zeigt, dass es sich um eine glatte und homogene Oberfläche handelt, die die genannten Anforderungen erfüllt. Der Kontaktwinkel für das isotrope Copolymer P(MMA/PgMA) ist um nur bis zu knapp  $3^\circ$  höher. Die thermische Vernetzung führt zu keinem signifikanten Unterschied. Für das Copolymer P(MMA/BPMA) beträgt der Kontaktwinkel unvernetzter Filme  $77.4^\circ$ , ist somit ebenfalls nur unmerklich höher, steigt in diesem Fall jedoch in Folge der Vernetzungsreaktion. Die Differenz zwischen Fortschritt- und Rückzugswinkel wird als Kontaktwinkelhysterese bezeichnet. Je geringer diese ist, desto glatter und homogener ist die untersuchte Oberfläche. Die Hysterese der thermisch vernetzten Filme ist geringer als die der UV-vernetzten Filme, und die Hysterese derjenigen Proben, die mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm belichtet wurden, ist höher als die derjenigen Proben, die mit UV-Strahlung der Wellenlänge 254 nm bestrahlt wurden. Dies kann erneut als Indiz für unerwünschte Neben-/Degradationsprozesse in Folge der Bestrahlung gedeutet werden. Natives PMMA zeigt eine Hysterese von  $16.7^\circ$ , während es bei UV-vernetzten Filmen bis zu  $27.2^\circ$  sind.

Die Copolymere mit 54 mol% CPPHMA zeigen keine Auffälligkeiten in den Kontaktwinkelmessungen. Die Werte liegen bei  $80\text{--}82^\circ$ . Damit sind sie etwas höher als die Werte für PMMA und die isotropen Copolymere, was mit der Existenz zusätzlicher Alkyleinheiten sowie aromatischer Ringe an der Filmoberfläche zu begründen ist.

Anhand der Messwerte für die semifluorierten Copolymere in Abbildung 104 wird ersichtlich, dass bereits 36 mol% an semifluoriertem Comonomer sfMA-H10F10 zu einer Steigerung des Kontaktwinkels auf bis zu  $125.4^\circ$  führen. Dabei spielt es für den Fortschrittswinkel nur eine unwesentliche Rolle, ob die Proben thermisch behandelt wurden oder nicht. Hierfür verantwortlich ist der stark hydrophobe Charakter der fluorierten Teile der Seitenketten sowie der  $\text{CF}_3$ -Gruppen an der Oberfläche. Auffällig ist, dass für die ungetemperte Probe (353) sowie für die durch UV-vernetzung bezüglich Phasenseparation gehinderte Probe (355) die Kontaktwinkelhysteresen mit  $24\text{--}27^\circ$  merklich höher sind, als die der getemperten Proben mit  $11\text{--}19^\circ$ . Grund ist die hier fehlende hochgeordnete Struktur und die sich somit bildende hochgeordnete Oberfläche, in der sich die semifluorierten Seitenketten zur Grenzfläche Polymer-Luft hin ausrichten (Oberflächensegregation), wodurch sich diese mit  $\text{CF}_3$ -Gruppen anreichert <sup>[210,221]</sup>.

Zusammenfassend verdeutlichen diese Ergebnisse den stark hydrophoben Charakter der semifluorierten Methacrylat-Copolymere und zeigen deren Potential als wasserabweisende dielektrische Schichten in organischen Feldeffekttransistoren. Vergleicht man beispielsweise die berechneten Oberflächenenergien von etwa  $9\text{--}11 \text{ mN/m}$  mit Literaturdaten, wird ersichtlich, dass diese niedriger sind als beispielsweise für Polytetrafluorethylen mit  $18.3 \text{ mN/m}$  <sup>[158]</sup>, für Polyheptafluorisopropylmethacrylat mit  $15 \text{ mN/m}$  <sup>[222]</sup> oder für CYTOP mit  $19 \text{ mN/m}$  <sup>[223]</sup>.

**Tabelle 33:** Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Kontaktwinkelmessungen an ausgewählten Copolymeren.

Wafer	Polymer		$\Theta_a$ [°]	$\Theta_t$ [°]	$H$ [°]	$\gamma_{sv}$ [mN/m]
341	AB47	PMMA <i>native</i>	$74.2 \pm 0.3$	$57.7 \pm 0.3$	16.7	38.7
342	AB103	P(MMA <sub>85</sub> /PgMA <sub>15</sub> ) <i>native</i>	$76.7 \pm 0.3$	$59.0 \pm 0.6$	17.7	37.2
343	AB103	P(MMA <sub>85</sub> /PgMA <sub>15</sub> ) <i>T-CL, 130 °C, 1 d</i>	$76.3 \pm 0.1$	$58.3 \pm 0.3$	18.0	37.4
344	AB94	P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> ) <i>native</i>	$77.4 \pm 0.5$	$58.0 \pm 0.3$	19.4	36.8
345	AB94	P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> ) <i>UV-CL, 254 nm, 0.3 J/cm<sup>2</sup></i>	$80.7 \pm 0.2$	$57.5 \pm 0.3$	23.2	34.7
346	AB94	P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> ) <i>UV-CL, 365 nm, 20 J/cm<sup>2</sup></i>	$82.3 \pm 0.2$	$55.1 \pm 0.4$	27.2	33.7
347	AB23	P(MMA <sub>37</sub> /PgMA <sub>9</sub> /CPPHMA <sub>54</sub> ) <i>native</i>	$80.4 \pm 0.4$	$61.0 \pm 0.4$	19.4	34.9
348	AB23	P(MMA <sub>37</sub> /PgMA <sub>9</sub> /CPPHMA <sub>54</sub> ) <i><math>\Delta T</math> (130 °C, 1 d)</i>	$81.6 \pm 0.4$	$61.4 \pm 0.3$	20.2	34.1
349	AB23	P(MMA <sub>37</sub> /PgMA <sub>9</sub> /CPPHMA <sub>54</sub> ) <i>T-CL, 130 °C, 1 d <math>\rightarrow \Delta T</math></i>	$81.2 \pm 0.2$	$61.2 \pm 0.2$	20.0	34.4
350	AB65	P(MMA <sub>49</sub> /PgMA <sub>15</sub> /sfMA <sub>36</sub> ) <i>native</i>	$124.2 \pm 0.2$	-	-	9.3
351	AB65	P(MMA <sub>49</sub> /PgMA <sub>15</sub> /sfMA <sub>36</sub> ) <i><math>\Delta T</math> (130 °C, 1 d)</i>	$125.4 \pm 0.4$	$106.1 \pm 0.7$	19.3	8.8
352	AB65	P(MMA <sub>49</sub> /PgMA <sub>15</sub> /sfMA <sub>36</sub> ) <i>T-CL, 130 °C, 1 d <math>\rightarrow \Delta T</math></i>	$123.2 \pm 0.5$	$106.8 \pm 0.2$	16.4	9.8
353	AB58	P(MMA <sub>42</sub> /BPMA <sub>22</sub> /sfMA <sub>36</sub> ) <i>native</i>	$122.4 \pm 0.4$	$95.4 \pm 0.8$	27.0	10.2
354	AB58	P(MMA <sub>42</sub> /BPMA <sub>22</sub> /sfMA <sub>36</sub> ) <i><math>\Delta T</math> (130 °C, 1 d)</i>	$124.3 \pm 0.2$	$112.9 \pm 0.3$	11.4	9.3
355	AB58	P(MMA <sub>42</sub> /BPMA <sub>22</sub> /sfMA <sub>36</sub> ) <i>1. UV-CL, 254 nm, 0.3 J/cm<sup>2</sup> 2. <math>\Delta T</math> (130 °C, 1 d)</i>	$120.3 \pm 0.5$	$96.4 \pm 0.6$	23.9	11.2

Oberflächenspannung des zweifach destillierten Wassers:  $\gamma_v = 72.1$  mN/m; Spincoating: 2000 U/min, 500 (U/min)/s, 60 s; Wafer 341-346: aus ButAc, 2 ma%; Wafer 347-349: aus CHCl<sub>3</sub>, 0.5 ma%; Wafer 350-355: aus BFMB, 1 ma%.

## 4.6 (Di)Elektrische Charakterisierung der Homo- und Copolymere

Im letzten Kapitel dieser Arbeit werden die dielektrischen Eigenschaften wie Durchbruchfeldstärke und relative Permittivität dünner Filme der synthetisierten dielektrischen Methacrylat-Copolymere in Metall-Isolator-Metall-Setups (MIM) charakterisiert sowie die elektrischen Parameter von organischen Feldeffekttransistoren bestimmt.

### 4.6.1 Theoretische Berechnungen der relativen Permittivität

Zunächst werden Berechnungen der relativen Permittivität  $k$  durchgeführt und im darauffolgenden Kapitel mit den Messdaten verglichen. Die Berechnungen erfolgten mit Hilfe einer Inkrement-Methode nach VAN KREVELEN<sup>[76]</sup>. Unter Verwendung von Gleichung 5 und den in Tabelle 34 angegebenen Beiträgen funktioneller Gruppen zur molaren dielektrischen Polarisierung  $P$  können die relativen Permittivitäten  $k$  von Homo- und Copolymeren unter Berücksichtigung der Copolymerzusammensetzungen berechnet werden ( $\epsilon \triangleq k$ , im Folgenden weiter als  $k$  bezeichnet;  $M$  ist die molare Masse der Wiederholeinheiten).

$$P_v = \epsilon^{1/2} \cdot M \quad (P_v = k^{1/2} \cdot M) \quad \text{Gleichung 5}$$

**Tabelle 34: Beiträge ausgewählter (funktioneller) Gruppen zur molaren dielektrischen Polarisation.**

Gruppe		Beitrag zur molaren dielektrischen Polarisation ( $P$ ) [g/mol]
-CH <sub>3</sub>	Methyl	17.66
-CH <sub>2</sub> -	Methylen	20.64
>CH-	Methin	23.5
>C<	-	26.4
-COO-	Ester	95
>C=O	Keto	65
-Ph	Phenyl	123.5
-Ph-	Phenylen	128.6
-O-	Ether	30
-CN	Cyano	50
-CF <sub>2</sub> -	Perfluormethyl	70
-F	-	20

Im Folgenden wird zunächst eine Beispielrechnung anhand von P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) gezeigt. Die Ergebnisse der Berechnung für eine Auswahl an Copolymeren sind in Tabelle 35 dargestellt. Die genauen Berechnungswege befinden sich exemplarisch im Anhang.

#### Berechnung der Permittivität für P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) ausgehend von Gleichung 5

$$P_v = k^{1/2} \cdot M \quad k = \left( \frac{P_v}{M} \right)^2$$

$$k = \left[ x_{\text{MMA}} \cdot \left( \frac{P_v}{M} \right)_{\text{MMA}} + x_{\text{BPMA}} \cdot \left( \frac{P_v}{M} \right)_{\text{BPMA}} \right]^2$$

$$k = \left[ 0.84 \cdot \left( \frac{2 \cdot 17.66 + 20.64 + 26.4 + 95}{100.12} \right) + 0.16 \cdot \left( \frac{17.66 + 20.64 + 26.4 + 95 + 128.6 + 65 + 123.5}{266.29} \right) \right]^2$$

$$\underline{\underline{k = 3.15}}$$

mit  $x_{\text{MMA}}$  und  $x_{\text{BPMA}}$ : molare Anteile der Comonomere im Copolymer

**Tabelle 35: Permittivitäten ausgewählter Beispiele, berechnet nach VAN KREVELEN.**

Polymer	$k$
PMMA	3.14
P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> )	3.15
P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )	3.19
P(MMA <sub>35</sub> /BPMA <sub>11</sub> /CPPEMA <sub>54</sub> )	3.11
P(MMA <sub>38</sub> /BPMA <sub>12</sub> /CPPHMA <sub>50</sub> )	3.03
P(MMA <sub>38</sub> /BPMA <sub>11</sub> /CPPOMA <sub>51</sub> )	3.00
P(CPPEMA)	3.07
P(CPPHMA)	2.92
P(CPPOMA)	2.86
P(MMA <sub>42</sub> /BPMA <sub>22</sub> /sfMA-H10F10 <sub>36</sub> )	2.77

Anhand der berechneten Werte für die (Co)Polymere ist erkennbar, dass die Comonomere BPMA und PgMA theoretisch nahezu keinen Einfluss auf die resultierende Permittivität verglichen mit PMMA haben. PMMA hat eine berechnete Permittivität von 3.14. Die Berechnungen für die in dieser Arbeit hergestellten Copolymere P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) und P(MMA<sub>84</sub>/PgMA<sub>16</sub>) mit jeweils 16 mol% der beiden Comonomere ergeben 3.15 und 3.19. Im Vergleich dazu hätte ein P(BPMA)-Homopolymer eine berechnete Permittivität von 3.21 und ein P(PgMA)-Homopolymer eine berechnete Permittivität von 3.44.

Neben den selbstorganisierenden Eigenschaften der CPPAMA-enhaltenden Copolymere sollte der Einfluss der polaren Cyanogruppe auf die relative Permittivität untersucht werden. Den theoretischen Berechnungen zufolge, verringert sich die Permittivität jedoch, erkennbar an den errechneten Werten der Homopolymere P(CPPEMA) mit 3.07, P(CPPHMA) mit 2.92 und P(CPPOMA) mit 2.86, verglichen mit PMMA. Der Beitrag der Cyanogruppe unterliegt den Beiträgen der Alkyl- und Phenylengruppen. Die mit steigender Alkylspacerlänge (2, 6 und 8 CH<sub>2</sub>-Gruppen) sinkende Permittivität ist ebenfalls damit zu begründen, dass sich der prozentuale Beitrag der Cyanogruppe verringert.

Die für das Copolymer P(MMA<sub>42</sub>/BPMA<sub>22</sub>/sfMA-H10F10<sub>36</sub>) berechnete Permittivität von 2.77 ist, wie zu erwarten, kleiner als für PMMA. Niedrige relative Permittivitäten sind für fluorenthaltende Polymere typisch. So hat das fluorierte polymere Dielektrikum CYTOP beispielsweise einen Literaturwert von 2.0-2.1 <sup>[224]</sup> oder Polytetrafluorethylen einen Wert von  $\approx 2.1$  <sup>[224]</sup>.

#### 4.6.2 Einflussfaktoren auf die (di)elektrischen Eigenschaften

Bei der Charakterisierung der dielektrischen Filme in MIM-Setups spielen zahlreiche Einflussfaktoren eine Rolle. Dazu zählen unter anderem die Präparationsbedingungen des Messaufbaus (Topelektroden aus Lösung gedruckt oder aus Gasphase abgeschieden) sowie die Art und die Zusammensetzung der verwendeten Tinten beim Drucken von Elektroden (Salzlösungen, Nanopartikeldispersionen, Lösungs-/Dispersionsmittel). Neben diesen präparativen Faktoren hängen die dielektrischen Parameter von der Chemie und Vernetzbarkeit der Polymere selbst und weiteren Faktoren ab. Diese werden im Folgenden diskutiert.

##### Einfluss der Tintenformulierung beim Inkjet-Druck der Elektroden

Tabelle 36 zeigt Messergebnisse, die den Einfluss des Lösungsmittels der zum Elektroden-Druck verwendeten Tinte auf die dielektrische Schicht verdeutlichen. In Abbildung 105 ist das zur Messung verwendete MIM-Setup schematisch dargestellt. Einen typischen Kurvenverlauf für Messungen der Durchbruchspannung zeigt Abbildung 106.



Abbildung 105: Schematische Darstellung der am IHM zur dielektrischen Charakterisierung verwendeten MIM-Struktur, bestehend aus beidseitig mit Aluminium beschichtetem hochdotiertem Siliciumsubstrat, dem dielektrischen Polymer (Spincoating) und den darauf gedruckten Topelektroden (Inkjet-Druck).

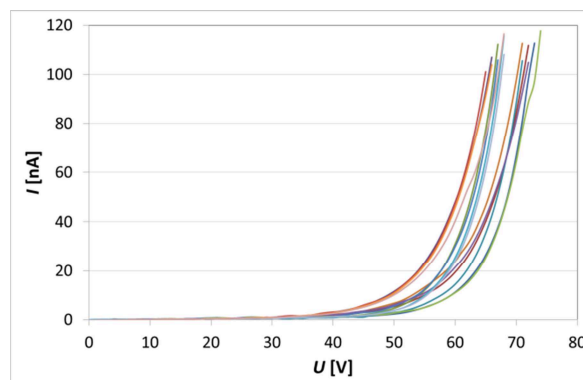


Abbildung 106: Typischer Kurvenverlauf der Messung der Durchbruchspannung. Hier gezeigt: P(MMA<sub>91</sub>/BPMA<sub>9</sub>) (AB07, Wafer 43, UV-vernetzt) mit PEDOT:PSS-Topelektroden.

Für vergleichbare Messergebnisse wurde die Durchbruchspannung  $U_{BD}$  als diejenige Spannung definiert, bei welcher ein Strom von 10 nA fließt. Die kritischen Stromwerte bzw.



Stromdichten, die zur Bestimmung der Durchbruchspannung gewählt werden, sind in der Literatur nicht klar definiert <sup>[109,114]</sup> und werden oft nicht mit angegeben. Aus der Durchbruchspannung wurde anschließend über die Beziehung  $E_{BD} = U_{BD}/d$  die Durchbruchfeldstärke  $E_{BD}$  in MV/cm berechnet ( $d$ : Filmdicke).

PEDOT:PSS-Elektroden wurden aus einem Lösungsmittelgemisch gedruckt, deren Hauptkomponenten Wasser und Ethanol waren. Die hier verwendeten Polymethacrylate sind in diesen beiden Lösungsmitteln absolut unlöslich. Daraus resultiert die hohe Durchbruchfeldstärke unter Verwendung von PEDOT:PSS. Unvernetztes PMMA beispielsweise erreichte einen Wert von 5.7 MV/cm. Durchschnittlich lagen die Durchbruchfeldstärken bei 3.1-5.9 MV/cm, ohne erkennbaren Einfluss der Zusammensetzung oder Vernetzbarkeit der Copolymere. Außerdem haben PEDOT:PSS-Elektroden eine deutlich geringere elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu Metallelektroden <sup>[54]</sup>. Durch die resultierende Strombegrenzung kann es zur Verzögerung, wenn nicht gar zur Verhinderung, von Lawinendurchbrüchen kommen. Eine detaillierte Zusammenstellung aller MIM-Proben hinsichtlich Präparation, verwendeter Elektroden und Messergebnisse befindet sich in Tabelle A6 im Anhang.

**Tabelle 36: Einfluss der zum Drucken von Topelektroden verwendeten Tintenformulierung auf die Durchbruchfeldstärke  $E_{BD}$ .**

Polymer	Elektrode	Tintenprecursor	Elektrode gedruckt aus	$E_{BD}$ [MV/cm]
PMMA	PEDOT:PSS	-	Wasser/Ethanol	5.7
PMMA	Ag	Ag-Neodecanoat	Xylen	0.2
PMMA	Ag	Ag-Nanopartikel	Glycolether (Mischung)	0.3

Filmdicken  $d = 128-146$  nm

Der Sachverhalt ändert sich, wenn Tinten verwendet werden, deren Formulierungen auf organischen Lösungsmitteln basieren, die mit dem dielektrischen Material wechselwirken, zur Quellung führen oder es an-/auflösen. Zum Aufbringen von Silberelektroden kamen zwei verschiedene Precursoren zum Einsatz. Zum einen Silberneodecanoat (Ag-Neo), welches aus Xylen auf das Dielektrikum gedruckt wurde. Zum anderen wurde eine Dispersion von Silbernanopartikeln (Ag-NP) verwendet, welche in einer Mischung aus Glycolethern dispergiert waren. Anhand der Durchbruchfeldstärken ist erkennbar, dass beide Lösungsmittel einen entscheidenden negativen Einfluss auf das PMMA haben und es ohne Vernetzung des Dielektrikums zur Quellung und/oder Anlösen des Films kommt, wodurch Silberionen bzw. Silbernanopartikel in die dielektrische Schicht eindringen können. Die Durchbruchfeldstärken liegen bei sehr niedrigen 0.2-0.3 MV/cm. Damit ist das Material in dieser Form als Dielektrikum ungeeignet.

Im Folgenden werden Ergebnisse diskutiert, die mit Silberelektroden, hergestellt aus Silbernanopartikeltinte, gemessen wurden. Der Grund ist, dass zur Ausbildung von Elektroden aus Ag-Neo eine thermische Behandlung von 180 °C nötig ist, was bei Methacrylat-Copolymeren

bereits zur Degradation führen kann. Die Silbernanopartikel benötigen Temperaturen zwischen 120 bis 140 °C. In diesem Temperaturbereich findet kein Polymerabbau statt. Laut Literatur<sup>[117]</sup> und eigenen TGA-Untersuchungen befinden sich die Maxima der ersten Abbaustufen für PMMA bei 149 °C, für die Copolymere P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) und P(MMA<sub>84</sub>/PgMA<sub>16</sub>) bei 182 °C und für das semifluorierte Copolymer P(MMA<sub>49</sub>/PgMA<sub>15</sub>/sfMA-H10F10<sub>36</sub>) bei 282 °C. Die Temperaturen zur Formierung der Ag-Elektroden aus den gedruckten Silbernanopartikel-Dots entsprechen außerdem dem Bereich, in welchem selbstorganisierende Methacrylat-Copolymere zur Strukturbildung thermisch behandelt werden.

Eine Vergleichbarkeit der Werte gestaltet sich generell schwierig, da die Ergebnisse nicht zuletzt auch vom Alter der verwendeten Tinte, der kommerziell gelieferten Charge und der exakten (oft unbekannten) Zusammensetzung abhängen.

### Einfluss der Vernetzung der Copolymere

Anhand der ermittelten Durchbruchfeldstärken  $E_{BD}$  in Tabelle 37 bei Verwendung von Silberelektroden aus Silbernanopartikeltinte wird die Notwendigkeit geeigneter Vernetzungsmethoden deutlich. Die Durchbruchfeldstärken von UV-vernetztem P(MMA/BPMA) (UV-CL) lagen bei bis zu 2.8 MV/cm im Vergleich zu PMMA mit 0.3 MV/cm (entspricht Literaturwerten<sup>[83,109]</sup>). Für thermisch vernetztes P(MMA/PgMA) (T-CL) betrugen die Werte sogar bis zu 4.0 MV/cm. Dies ist ein sehr guter Wert für aus Lösung applizierte Polymere in Kombination mit gedruckten Metallelektroden. Unvernetzte Filme dieser beiden Copolymere lieferten mit PMMA vergleichbare Werte von 0.1 MV/cm. Die höheren Durchbruchfeldstärken für vernetzte Copolymerfilme zeigten sich auch unter Verwendung von Silberelektroden aus Silberneodecanoat-Xylen-Tinte.

**Tabelle 37: Einfluss der Vernetzbarkeit der Methacrylat-Copolymere auf die dielektrischen Eigenschaften.**

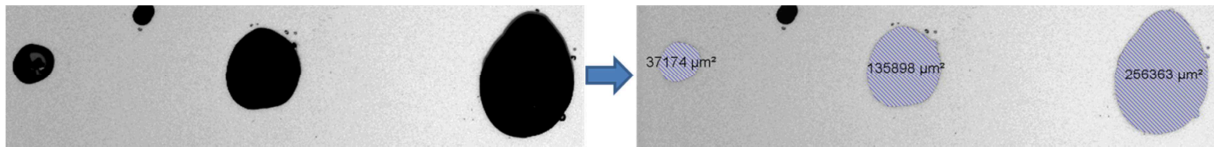
Polymer	Vernetzung	$E_{BD}$ [MV/cm]	$f = 1 \text{ kHz}$		$f = 1 \text{ MHz}$	
			$k$	$\tan \delta$	$k$	$\tan \delta$
PMMA	-	0.3	-	-	-	-
P(MMA/BPMA)	-	0.1	-	-	-	-
P(MMA/BPMA)	UV-CL	1.2-2.8	3.0	0.06	2.6-3.2	0.03-0.04
P(MMA/PgMA)	-	0.1	-	-	-	-
P(MMA/PgMA)	T-CL	2.1-4.0	3.5	0.05	2.3-2.9	0.03-0.08
Literatur: PMMA <sup>[81,83]</sup>	-	0.15	3.0	0.055	2.6	0.014

Elektroden: Ag (aus Silbernanopartikeltinte); Filmdicken  $d = 121\text{-}161 \text{ nm}$

Die Berechnung der relativen Permittivitäten  $k$  erfolgte über Gleichung 4. Die Kapazität  $C$  wurde an den MIM-Proben gemessen, die Filmdicke  $d$  wurde ellipsometrisch bestimmt, die Fläche der Elektroden-Dots  $A$  wurde durch lichtmikroskopische Aufnahmen und Auswertung mit der Software Scandium ermittelt, wie exemplarisch in Abbildung 107 gezeigt.

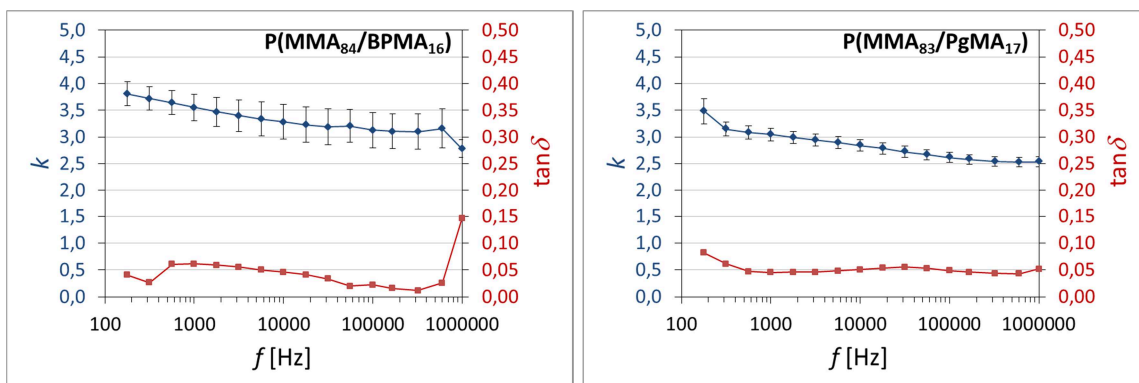
$$C = \frac{\varepsilon_0 \cdot k \cdot A}{d}$$

Gleichung 4



**Abbildung 107:** Bestimmung der exakten Flächen gedruckter Elektroden durch Auswertung lichtmikroskopischer Aufnahmen mittels der Software Scandium.

Abbildung 108 zeigt exemplarisch die Frequenzabhängigkeit der relativen Permittivität  $k$  (berechnet aus der Kapazität) und des dielektrischen Verlustfaktors  $\tan\delta$  bis zu 1 MHz am Beispiel einer UV- und einer thermisch vernetzten Probe. Beide Parameter sind verhältnismäßig stabil. Messungen für unvernetzte Proben waren nicht auswertbar, was mit fehlender elektrischer Stabilität (siehe  $E_{BD}$ ) zusammenhängt und korreliert. Für  $P(\text{MMA}_{84}/\text{BPMA}_{16})$  betrug die Permittivität 3.5 bei einer Frequenz von 1 kHz und 2.7 bei 1 MHz. Für  $P(\text{MMA}_{83}/\text{PgMA}_{17})$  betrug die Permittivität 3.0 bei einer Frequenz von 1 kHz und 2.5 bei 1 MHz. Die Werte stimmen gut mit den Literaturwerten für PMMA überein (vergleiche Tabelle 1,  $k = 3.0$  für  $f = 1$  kHz,  $k = 2.6$  für  $f = 1$  MHz). Die Werte für  $\tan\delta$  liegen mit  $< 0.1$  in für Polymerdielektrika akzeptablen Bereichen und entsprechen der Größenordnung der Literaturwerte für PMMA<sup>[83]</sup>. Korrelierend mit den höheren Durchbruchfeldstärken für  $P(\text{MMA}_{83}/\text{PgMA}_{17})$  (elektrisch stabilere Schichten) zeigen auch die Parameter  $k$  und  $\tan\delta$  konstantere Werte mit steigender Frequenz  $f$  sowie niedrigere Standardabweichungen.

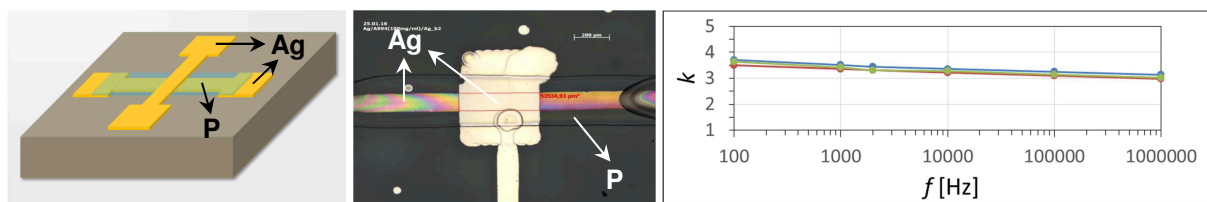


**Abbildung 108:** Frequenzabhängigkeit der relativen Permittivität  $k$  und des dielektrischen Verlustfaktors  $\tan\delta$  für das UV-vernetzte Copolymer  $P(\text{MMA}_{84}/\text{BPMA}_{16})$  (AB94, Wafer 278) und für das thermisch vernetzte Copolymer  $P(\text{MMA}_{83}/\text{PgMA}_{17})$  (AB63, Wafer 218).

Auch mit den über Inkrement-Rechnungen kalkultierten Permittivitäten stimmen die  $k$ -Werte verhältnismäßig gut überein. Hier gilt es jedoch zu berücksichtigen, dass sich die berechneten Werte auf die chemischen/funktionellen Gruppen in den unvernetzten Copolymeren beziehen. In UV-vernetzten Copolymeren reagieren beispielsweise C=O- und CH<sub>3</sub>-Gruppen des BPMA zu C-OH, CH<sub>2</sub> und C-C. In thermisch vernetzten Copolymeren entstehen aus

C-C-Dreifachbindungen und Azidgruppen Triazole. Außerdem muss beachtet werden, dass die Frequenzabhängigkeit in den theoretischen Berechnungen nicht berücksichtigt wird.

In Kooperation mit dem IHM (Yang Ge, TU Dresden) wurden Kondensatoren mittels Microplotter hergestellt, wobei sowohl die Silberelektroden als auch das Copolymer P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) auf diese Weise gedruckt wurden. Dies zeigt das Potential der in dieser Arbeit hergestellten Copolymere, durch Drucktechniken verarbeitet zu werden. Nach UV-Vernetzung des Copolymers zeigt dieses auch in diesem Messaufbau sehr konstante Kapazitäten über den gewählten Frequenzbereich bis 1 MHz. In Abbildung 109 sind die Messanordnung (Kondensator) sowie die  $k$ - $f$ -Kurven dargestellt.



[Ag]: Silberelektroden [P]: P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>)

**Abbildung 109:** Schematischer Aufbau eines Kondensators (*capacitor*) des UV-vernetzten Copolymers P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) zwischen zwei Silberelektroden (oben links); alle Materialien wurden mit einem Microplotter gedruckt (Photo oben rechts); das Diagramm zeigt die  $C$ - $f$ -Charakteristika des Dielektrikums in dieser Messanordnung (unten); Bilder und Messungen von Yang Ge (IHM, TUD).

### Einfluss flüssigkristalliner/selbstorganisierender Seitenketten

Tabelle 38 zeigt, dass der Einbau selbstorganisierender Seitenketten-Comonomere in die Copolymerstruktur die Durchbruchfeldstärke entsprechender dielektrischer Filme verringert.

**Tabelle 38:** Einfluss langer Seitenketten mit zum Teil selbstorganisierendem Charakter auf die dielektrischen Eigenschaften.

Polymer	Vernetzung	$E_{BD}$ [MV/cm]	$f = 1 \text{ MHz}$	
			$k$	$\tan \delta$
P(MMA <sub>35</sub> /BPMA <sub>11</sub> /CPPEMA <sub>54</sub> )	UV-CL	1.0	3.4	-
P(MMA <sub>35</sub> /PgMA <sub>13</sub> /CPPEMA <sub>52</sub> )	T-CL	1.4	2.9	-
P(MMA <sub>38</sub> /BPMA <sub>12</sub> /CPPHMA <sub>50</sub> )	UV-CL	0.8	3.3	-
P(MMA <sub>37</sub> /PgMA <sub>9</sub> /CPPHMA <sub>54</sub> )	T-CL	0.9	3.0	-
P(MMA <sub>38</sub> /BPMA <sub>11</sub> /CPPOMA <sub>51</sub> )	UV-CL	0.5	3.4	-
P(MMA <sub>37</sub> /PgMA <sub>14</sub> /CPPOMA <sub>49</sub> )	T-CL	0.8	3.2	-
P(MMA <sub>42</sub> /BPMA <sub>22</sub> /sfMA <sub>36</sub> )	UV-CL	1.5	2.1	0.05
P(MMA <sub>41</sub> /PgMA <sub>14</sub> /sfMA <sub>45</sub> )	T-CL	1.4	2.1	0.02
Literatur: CYTOP <sup>[96]</sup>	$E_{BD} = 0.9 \text{ MV/cm}$ , $k = 2.0\text{-}2.1$ , $\tan \delta = 0.0008$ ( $f = 100 \text{ Hz}$ bis $1 \text{ MHz}$ )			

Elektroden: Ag (aus Silbernanopartikeltinte); Filmdicken  $d = 112\text{-}142 \text{ nm}$

Für das isotrope UV-vernetzte Copolymer P(MMA/BPMA) betragen die Werte zwischen 1.2 und 2.8 MV/cm. Für die CPPAMA-enhaltenden Copolymere liegen diese zwischen 0.5 und 1.0 MV/cm. Dieser Trend ist gleichermaßen für die thermisch vernetzten Proben zu verzeichnen. Copolymere mit CPPAMA zeigen Durchbruchfeldstärken von 0.8 MV/cm bis 1.4 MV/cm, während es für das isotrope P(MMA/PgMA) bis zu 4.0 MV/cm sind. Der Trend, dass die thermische Vernetzung zu höheren Durchbruchfeldstärken führt, ist sowohl für isotrope als auch für die Seitenketten-Copolymere erkennbar. Der Grund für die niedrigeren Werte ist die durch die Seitenketten beeinträchtigte Vernetzbarkeit, wie es in den Kapiteln 4.2.1 und 4.2.2 diskutiert wurde. Es ist eine zunehmende Verringerung der Durchbruchwerte mit zunehmender Länge der Alkylspacer erkennbar.

Ein zusätzlicher Effekt sollte die Erhöhung der relativen Permittivität durch die Cyano-Gruppe sein. Gemäß den mittels Inkrement-Rechnung nach VAN KREVELEN errechneten Permittivitäten, führen etwa 50 mol% der CPPAMA-Comonomere jedoch zu gleichen bzw. leicht verringerten Permittivitäten verglichen mit PMMA. Für die isotropen Copolymere wurden Werte um 3.1-3.2 berechnet, für die CPPAMA-enhaltenden Copolymere betragen diese 3.0-3.1 (siehe Tabelle 35). Den Messergebnissen entspricht dies jedoch nicht. Es ist eine leichte Erhöhung der Permittivität zu beobachten. Diese beträgt für die vernetzten Copolymere mit rund 50 mol% der CN-funktionalisierten Comonomere durchschnittlich zwischen 2.9 und 3.4. Damit ist im Vergleich zu Permittivitäten von 2.3-3.2 für P(MMA/BPMA) und P(MMA/PgMA) ein erhöhender Effekt gegeben, der jedoch für high- $k$  Materialien nicht signifikant genug ist. Sowohl für die isotropen als auch für die Copolymere mit CPPAMA sind die Permittivitäten der UV-vernetzten Proben geringfügig höher als für die thermisch vernetzten. Der Grund für die so gering ausfallende Steigerung der Permittivität durch die Cyanogruppe ist deren prozentual niedriger Einfluss auf das Gesamtsystem.

Für die semifluorierten Proben konnten Durchbruchfeldstärken von etwa 1.4 bis 1.5 MV/cm ermittelt werden. UV- und thermisch vernetzte Proben zeigen hier sehr ähnliche Werte, die zwar geringer als für die isotropen Copolymere sind, jedoch höher als für das bekannte fluorierte Dielektrikum CYTOP. Die relativen Permittivitäten liegen im typischen Bereich für fluorierte Polymere und betragen 2.1. Sie sind somit niedriger als nach VAN KREVELEN berechnet. Die auch für die semifluorierten Methacrylat-Copolymere eingeschränkte Vernetzbarkeit soll durch den Einbau flexiblerer Vernetzer-Comonomere zukünftig verbessert und somit auch die Durchbruchfeldstärke weiter gesteigert werden. Damit stellen diese Copolymere sehr interessante und vielversprechende Vertreter für den Einsatz als neue Polymerdielektrika dar, da sie eine gute Filmbildung, Vernetzbarkeit, gute Durchbruchwerte und Selbstorganisation vereinen.

### **Einfluss von Bariumtitanat-Nanopartikeln**

Die Herstellung von Polymer-Nanokompositen mit BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikeln hatte das Ziel, die relative Permittivität der dielektrischen Schicht zu erhöhen. Hintergrund ist die sehr hohe Permittivität von Bariumtitanat (Bulkmaterial) von etwa 500-6900<sup>[21]</sup>. Dies war mit den in

dieser Arbeit synthetisierten Bariumtitanat-Nanopartikeln nicht zu realisieren. Da die dielektrischen Schichten für den Einsatz in Dünnschichttransistoren eine möglichst geringe Filmdicke haben sollen (um durch Verringerung der Schichtdicke die Kapazität zu erhöhen), wurden möglichst kleine Nanopartikel synthetisiert. Durch Wahl der Synthesemethoden und -bedingungen (siehe Kapitel 1.1) konnten Partikel mit durchschnittlichen Durchmessern von  $\leq 10$  nm,  $\approx 26$  nm und  $\approx 55$  nm hergestellt werden. Tabelle 39 zeigt jedoch, dass sich die Permittivitäten nicht bzw. bei Einsatz von 55 nm großen Partikeln nur geringfügig erhöhen. Dies liegt am sogenannten Größeneffekt (*size effect*), nach dem es gemäß Literatur eine kritische Größe im Bereich zwischen 17 bis 40 nm gibt<sup>[193]</sup>, unterhalb derer die BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel ihre high-*k* Eigenschaften verlieren. Das begründet, warum im Falle der 55 nm großen Partikel eine Erhöhung der Permittivität auf etwa 4.7 bei einer Frequenz von 1 kHz bzw. auf 4.0 bei einer Frequenz von 1 MHz zu verzeichnen ist, wohingegen für die Partikel mit kleinerem Primärpartikeldurchmesser kein Steigerungseffekt aufgetreten ist.

Zusätzlich zur sich nicht signifikant erhöhenden relativen Permittivität *k* hat sich durch das Einbringen der Nanopartikel die hohe Durchbruchfeldstärke des reinen thermisch vernetzten P(MMA/PgMA)-Copolymers (4.0 MV/cm) durch die Partikel stark verringert. Diese Negativeinwirkung nimmt mit steigendem Partikeldurchmesser zu. 5 ma% BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel der Größe  $\leq 10$  nm verringern die Durchbruchfeldstärke des Nanokomposites auf 3.3 MV/cm. Durch Partikel mit einem Durchmesser von  $\approx 26$  nm sinkt sie auf 1.0 MV/cm. Für einen dielektrischen Film mit 10 ma% BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel ( $\approx 55$  nm) in der ersten Schicht, welche zusätzlich sogar mit zwei weiteren reinen Polymerschichten überdeckt wurde, um Defekte wie Pinholes sowie die Rauigkeit zu verringern, sinkt die Durchbruchfeldstärke dennoch auf 0.2 MV/cm. Dieser Effekt tritt umso stärker auf, je größer die Neigung der Partikel zur Agglomeration ist und es im Kompositfilm zu Beschädigungen (Rissen, Löchern) kommt<sup>[171,225]</sup>.

**Tabelle 39: Einfluss von BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikeln mit verschiedenen Partikeldurchmessern auf die dielektrischen Eigenschaften.**

Polymer	Vernetzung	$E_{BD}$ [MV/cm]	$f = 1$ kHz		$f = 1$ MHz	
			<i>k</i>	$\tan \delta$	<i>k</i>	$\tan \delta$
P(MMA/PgMA) + 5 wt% BaTiO <sub>3</sub> mit $\leq 10$ nm	T-CL	3.3	3.2	0.05	2.7	0.04
P(MMA/PgMA) + 5 wt% BaTiO <sub>3</sub> mit $\approx 26$ nm	T-CL	1.0	3.1	0.04	2.6	0.07
P(MMA/PgMA) + $\approx 10$ ma% BaTiO <sub>3</sub> mit $\approx 55$ nm, plus zwei weitere Schichten P(MMA/PgMA)	jeweils T-CL	0.2	4.7	0.04	4.0	0.05

Elektroden: Ag (aus Silbernanopartikeltinte)

HUANG et al.<sup>[168]</sup> publizierten Permittivitätswerte von  $k = 22$ -25 bzw. von  $k = 34$  für Partikel der Größe 8-12 nm bzw. 25-30 nm ( $f = 100$  kHz). Diese Werte beziehen sich jedoch nicht auf Polymer-Nanokomposite, sondern auf dünne Filme (200-300 nm) aus reinen Bariumtitanat-Nanopartikeln. In Kompositen mit Polymeren, wie sie in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, geht die relative Permittivität der BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel je nach Zusammensetzung

des Komposites nur zu einem gewissen Prozentsatz ein, was die geringen relativen Permittivitäten der hier untersuchten Kompositschichten mit 5 bis 10 ma% BaTiO<sub>3</sub> mit erklärt.

Zum einen wäre es zukünftig zwar sinnvoll, die Partikeldurchmesser auf Werte zwischen 70 und 100 nm zu steigern, da diese laut Literatur besonders hohe relativen Permittivitäten aufweisen <sup>[192,193]</sup>. Jedoch ist anhand der in der vorliegenden Arbeit gesammelten Daten davon auszugehen, dass sich entsprechende Kompositschichten aufgrund der verringerten Durchbruchfeldstärken in Folge von Defekten und Inhomogenitäten in den dünnen Schichten nicht als dielektrische Schichten eignen.

### **Einfluss von Schichtherstellung und Schichtaufbau**

Neben MIM-Proben mit dem Aufbau Al/n<sup>+</sup>-Si/Al - Dielektrikum - Topelektrode wurden Messstrukturen der Form Glas/ITO - Dielektrikum - Al in Kooperation mit dem IAPP (Institut für Angewandte Photophysik, A. Günther) präpariert und gemessen. Die mittels Spincoating präparierten Schichten haben in dieser Messanordnung deutlich höhere Leckströme aufgewiesen und sind bereits bei extrem niedrigen Spannungen durchgebrochen (Durchbruchfeldstärke gegen null). Ursache dafür sind die deutlich großflächigeren Topelektroden. Die Flächen der durch Inkjet-Druck applizierten Elektroden liegen im Bereich von  $\leq 0.3 \text{ mm}^2$ , wohingegen es bei den durch PVD abgeschiedenen Aluminiumelektroden  $6 \text{ mm}^2$  sind. Dies hat zur Folge, dass sich mikroskopische Defekte wie Mikrorisse, Pinholes oder Filminhomogenitäten mit deutlich höherer Wahrscheinlichkeit im durch die Elektrodenfläche begrenzten Messbereich zwischen den Elektroden (ITO und Topelektrode) befinden und folglich Kennwerte wie den Durchbruch verschlechtern. Bei den um ein Vielfaches kleineren Elektroden ist das Auftreten von Defekten im Messbereich deutlich seltener, wodurch hier nur vereinzelt Ausreißer in den sonst guten Messwerten auftreten.

Zur Lösung dieses Problems, wurde der dielektrische Film aus mehreren einzelnen Schichten aufgebaut. Das bedeutet, es wurden drei Polymerschichten auf dem Substrat appliziert, die jeweils vernetzt wurden. Ohne Vernetzung zwischen den Prozessschritten kam es nachweislich nicht zur Verbesserung der Filmqualität und auch nicht zur erwarteten Erhöhung der Gesamtfilmdicke. Grund ist, dass eine bereits vorhandene Polymerschicht ohne Vernetzung durch das Auftragen der Lösung für die nächste Schicht an- bzw. sogar aufgelöst wird.

Das System aus drei jeweils vernetzten dielektrischen Schichten hat vor allem für das mit TAMB thermisch vernetzte Copolymer P(MMA<sub>84</sub>/PgMA<sub>16</sub>) zu sehr guten Werten für die Durchbruchfeldstärke sowie zu guten Kapazitätsverläufen in Abhängigkeit von der Frequenz sowie der Spannung geführt. Abbildung 111 zeigt, dass die Kapazität im Frequenzbereich bis 1 MHz nahezu konstant ist. Auch in Abhängigkeit von der angelegten Gleichspannung bewegt sich die Kapazität um einen konstanten Wert. Diese beiden Resultate deuten darauf hin, dass es sich um ein kapazitives Element mit sehr gutem Verhalten handelt, ohne zusätzliche Störungen durch Verunreinigungen (z.B. Ionen) oder ähnliches. Es kommt zu

keiner unerwünschten Ladungsträgerakkumulationen oder dergleichen im Dielektrikum. Die Durchbruchspannung ist nur begrenzt durch die Messanordnung mit  $> 150\text{ V}$  bestimmt worden, woraus eine sehr hohe Durchbruchfeldstärke von  $> 5\text{ MV/cm}$  resultiert. Damit ist dieses Copolymer ein sehr gut geeigneter Kandidat für den Einsatz in OFETs.

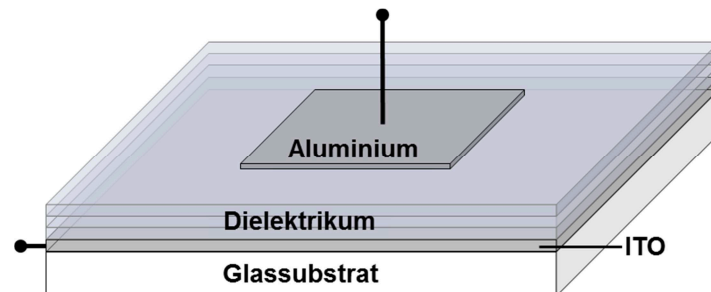


Abbildung 110: Schematische Darstellung eines Dielektrikums, hergestellt mittels Spincoating aus drei aufeinanderfolgenden, jeweils vernetzten Polymerschichten, zwischen ITO- und Aluminiumelektroden.

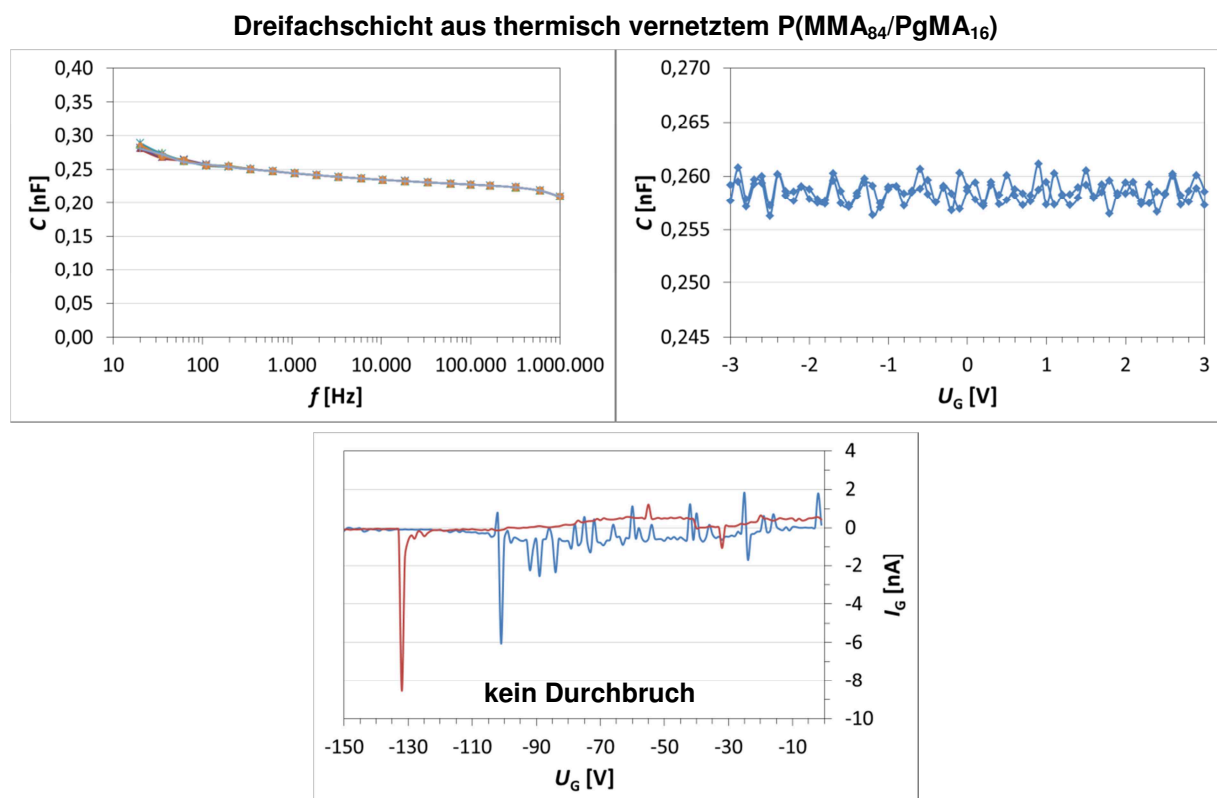


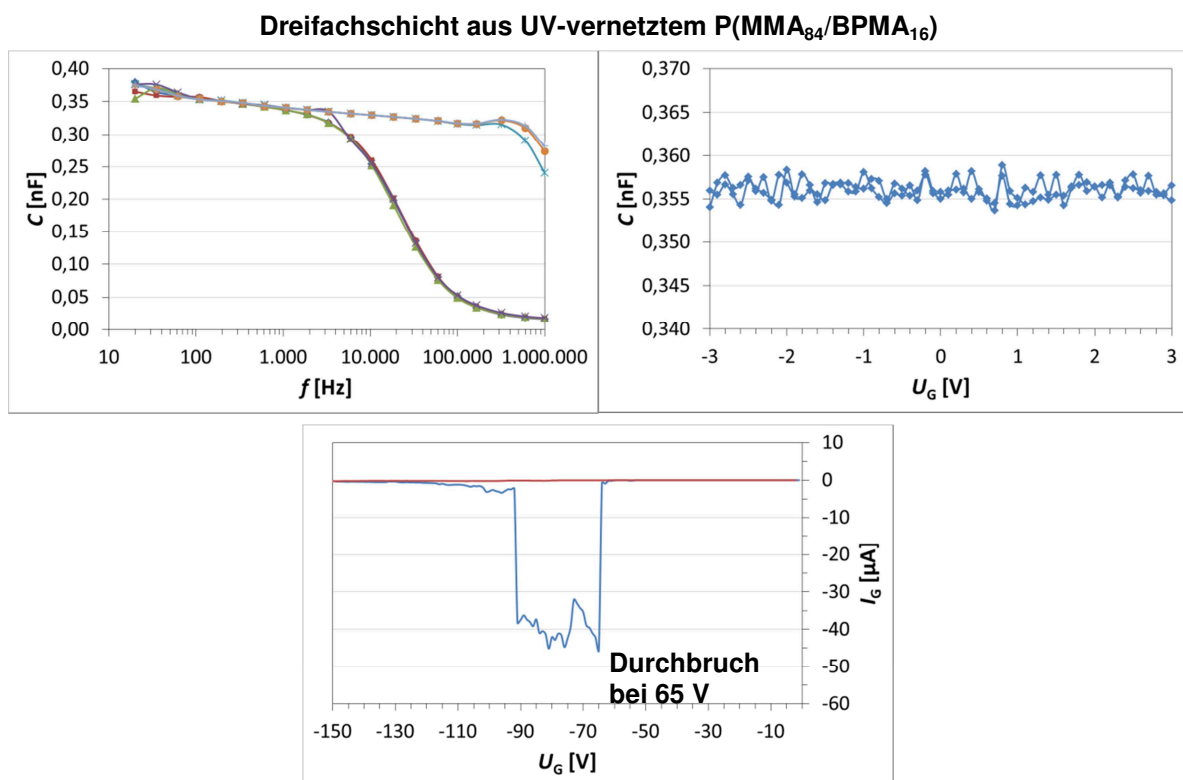
Abbildung 111:  $C$ - $f$ ,  $C$ - $U$ - und  $I$ - $U$ -Charakteristika für thermisch vernetztes  $\text{P}(\text{MMA}_{84}/\text{PgMA}_{16})$  auf Glas/ITO mit Ag-Elektroden ( $6\text{ mm}^2$ ); dielektrische Schicht hergestellt durch Dreifachbeschichtung mittels Spincoating im Reinraum/Glovebox (3 ma%, ButAc, 2000 U/min); jede Schicht thermisch vernetzt ( $130\text{ }^\circ\text{C}$ , 1.+2. Schicht je 1 h, 3. Schicht 24 h); Gesamtschichtdicke ca. 300 nm (AB92, Wafer IAPP-1).

Die Dreifachschicht des UV-vernetzten Copolymers  $\text{P}(\text{MMA}_{84}/\text{BPMA}_{16})$  weist ein etwas anderes Verhalten auf. Zwar zeigt der  $C$ - $U$ -Verlauf ebenfalls einen konstanten Wert, jedoch fällt bei einem Teil der durchgeführten Messungen die Kapazität  $C$  stark mit der Frequenz  $f$



ab (Abbildung 112). Dieser Sachverhalt kann aus Verunreinigungen oder der Entstehung zahlreicher undefinierter Reaktions-/Nebenprodukte in Folge der UV-Vernetzungsreaktion in der Probe (365 nm) resultieren (siehe Entstehung Protonensignale in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren durch Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm, die bei Verwendung der Wellenlänge 254 nm nicht zu beobachten war; Abbildung 45).

Auch die Durchbruchfeldstärke von 2.2 MV/cm ( $U_{\text{BD}} = 65 \text{ V}$ ) für diese Probe zeigt zwar den positiven Effekt der Vernetzung sowie der Dreifachbeschichtung, ist jedoch kleiner als für das thermisch vernetzte P(MMA<sub>84</sub>/PgMA<sub>16</sub>). Damit stimmen die Ergebnisse der in dieser Messanordnung ermittelten Daten sehr gut mit den bisher diskutierten Resultaten überein.



**Abbildung 112:**  $C$ - $f$ ,  $C$ - $U$ - und  $I$ - $U$ -Charakteristika für UV-vernetztes P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) auf Glas/ITO mit Ag-Elektroden (6 mm<sup>2</sup>); dielektrische Schicht hergestellt durch Dreifachbeschichtung mittels Spincoating im Reinraum/Glovebox (3 ma%, ButAc, 2000 U/min); jede Schicht UV-vernetzt (365 nm, 10.45 mW/cm<sup>2</sup>, 45 min, TED = 28 J/cm<sup>2</sup> je Schicht); Gesamtschichtdicke ca. 300 nm (AB94, Wafer IAPP-2).

#### 4.6.3 Einsatz der Dielektrika in organischen Feldeffekttransistoren

Die bisher diskutierten Ergebnisse zeigen, dass das Copolymer P(MMA/PgMA) die besten Eigenschaften in Bezug auf die Durchbruchfeldstärke und frequenzstabile Kapazitäten aufweist. Aufgrund dessen wurde dieses Copolymer in verschiedenen OFET-Strukturen untersucht.

Abbildung 113 zeigt den schematischen Aufbau eines Double-Gate-Transistors. Dieser wurde in Kooperation mit dem Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik (IHM) gebaut

und vermessen (Dr. M. Plötner, Gruppe von Prof. Dr. W.-J. Fischer). Das Substrat für diese Setups bilden dotierte Siliciumwafer (Bottom-Gate) mit  $\text{SiO}_2$  als Bottom-Gate-Dielektrikum ( $\text{Si}/\text{SiO}_2$ ). Darauf befinden sich die Source- und Drain-Elektroden (Au). Die übrigen Komponenten wurden aus Lösung prozessiert. Den Halbleiter bildet P3HT. Darauf wurde  $\text{P}(\text{MMA}_{84}/\text{PgMA}_{16})$  durch Zweifachbeschichtung als Top-Gate-Dielektrikum aufgebracht und thermisch vernetzt ( $d \approx 255 \text{ nm}$ ). Der Halbleiter sowie das Dielektrikum wurden mittels Spin-coating appliziert. Als Top-Gate-Elektrode wurde PEDOT:PSS mittels Inkjet-Druck abgeschieden. Dieser Double-Gate-Messaufbau ermöglicht die Kontrolle der elektrischen Eigenschaften nach jedem Prozessschritt.

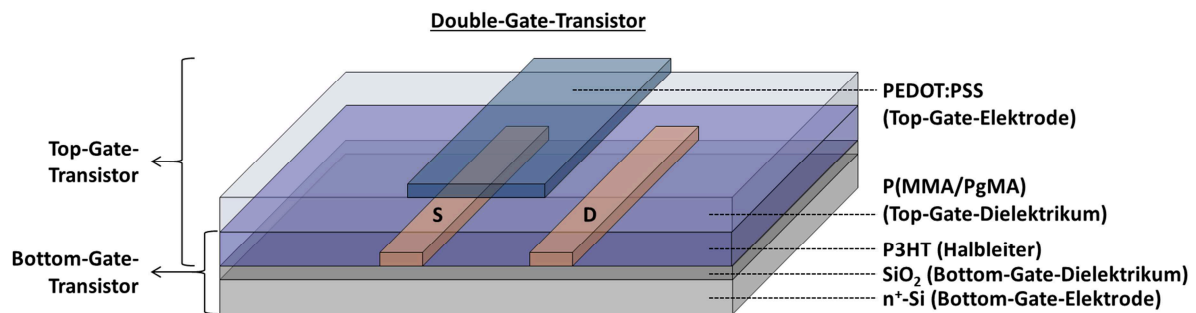


Abbildung 113: Schematische Darstellung des Double-Gate-Transistors zur OFET-Charakterisierung (gebaut und gemessen von Dr. M. Plötner, IHM).

Die Strom-Spannungs-Kurven des Top-Gate-kontrollierten OFETs (reduzierter Bottom-Kanal) sind in Abbildung 114 dargestellt und zeigen ein für OFETs typisches Verhalten. Damit ist nachgewiesen, dass das Dielektrikum als Isolator funktioniert. Die elektrischen OFET-Kennwerte (berechnet mit Gleichung 14) sind jedoch noch sehr niedrig und müssen zukünftig weiter optimiert werden.

$$(I_D)_{\text{sat}} = \frac{W}{2L} \mu C_i (U_G - U_{\text{th}})^2$$

Gleichung 14

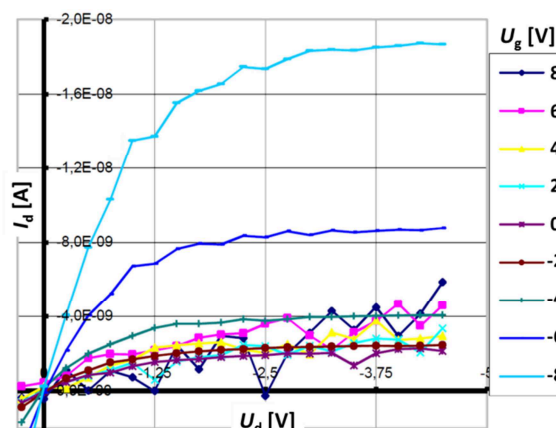
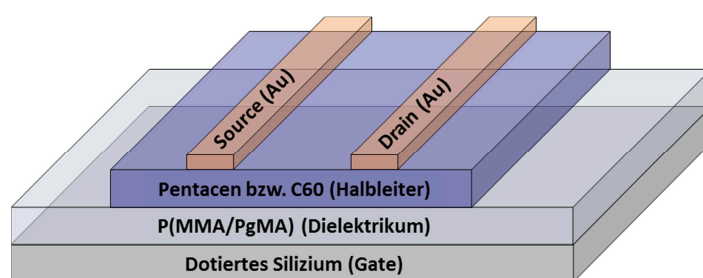


Abbildung 114:  $I_d$ - $U_d$ -Charakteristik (Drain-Strom-korrigiert) eines Top-Gate-Transistors (Double-Gate-Transistor, Top-Gate-kontrolliert, Bottom-Channel durch Spannung am Bottom-Gate (15 V) reduziert) mit Gold als S- und D-Elektrode, P3HT als Halbleiter, thermisch vernetztem  $\text{P}(\text{MMA}/\text{PgMA})$  als Dielektrikum (Zweifachschicht,  $d \approx 255 \text{ nm}$ ) und PEDOT:PSS als G-Elektrode;  $W = 10 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $L = 2000 \text{ }\mu\text{m}$ .

Die Ladungsträgermobilität beträgt  $1.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , das  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ -Verhältnis liegt bei 12 (Filmdicke Dielektrikum  $\approx 255 \text{ nm}$ ). Damit befinden sich diese beiden elektrischen Parameter in ähnlichen Größenordnungen, wie die von Dr. R. PÖTZSCH<sup>[116]</sup> in einem vergleichbaren Messaufbau in Kooperation mit dem IHM (Dr. M. Plötner) ermittelten Werte für thermisch vernetzte hochverzweigte Polyphenylene. Als Halbleiter verwendete Dr. R. PÖTZSCH Poly-(4,4-dihexyldithienosilol-alt-bithiophen). Die OFET-Kennwerte lagen bei  $\mu = 6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 17$ . Literaturwerte für diesen Halbleiter betragen jedoch bis zu  $\mu = 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} \approx 10^6$ <sup>[226]</sup>. Kennwerte in der Literatur für den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Halbleiter P3HT in Kombination mit PMMA (unvernetzt und vernetzt) liegen im Bereich von  $\mu \approx 7 \cdot 10^{-3}$  bis  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und für das  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ -Verhältnis bei  $5 \cdot 10^2$ - $5 \cdot 10^5$  (siehe Tabelle 7, Kapitel 2.4). Daraus lässt sich schlussfolgernd ableiten, dass für diese Messanordnung weiterer Optimierungsbedarf besteht, um die OFET-Parameter zu verbessern. Dennoch können diese Resultate als erster Nachweis für die Funktion dieses Dielektrikums als Isolator im lösungsprozessierten organischen Feldeffekttransistor herangezogen werden.

Parallel zu den am IHM durchgeführten Charakterisierungen wurden in Kooperation mit dem Institut für Angewandte Photophysik (IAPP, A. Günther, Gruppe von Dr. J. Widmer) Bottom-Gate-Top-Contact-OFETs mit thermisch vernetztem P(MMA/PgMA) als Dielektrikum und mit Pentacen beziehungsweise C60 (Fulleren) prozessiert und die Kennwerte bestimmt. Das Dielektrikum wurde hierbei als Dreifachschicht durch Spincoating ( $d_{\text{gesamt}} \approx 300 \text{ nm}$ ) auf dotierte Siliciumsubstrate (Gate) aufgebracht, die Halbleiter sowie die Source- und Drain-Elektroden (Au) durch physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) appliziert.

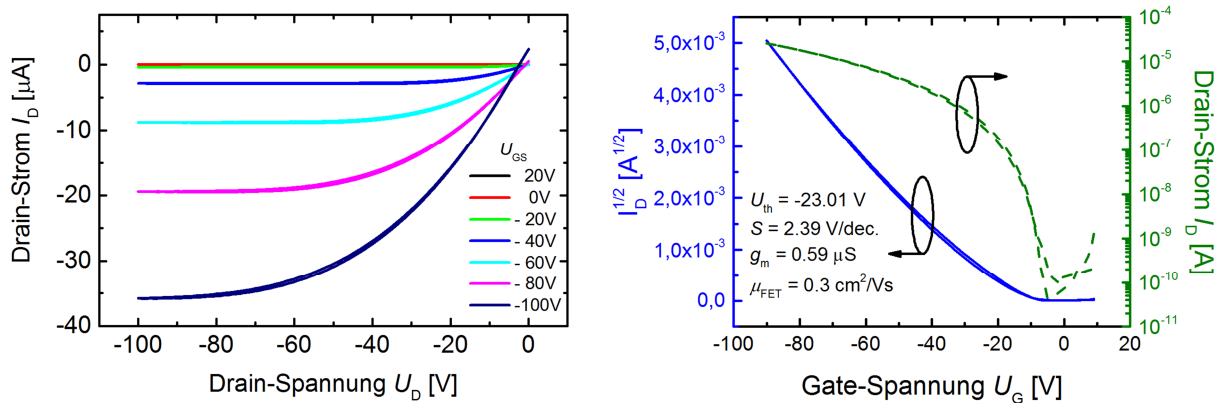


**Abbildung 115: Schematische Darstellung des Bottom-Gate-Transistors zur OFET-Charakterisierung (gebaut und gemessen in Kooperation mit A. Günther, IAPP); Top-Kontakte mittels *shadow mask* strukturiert.**

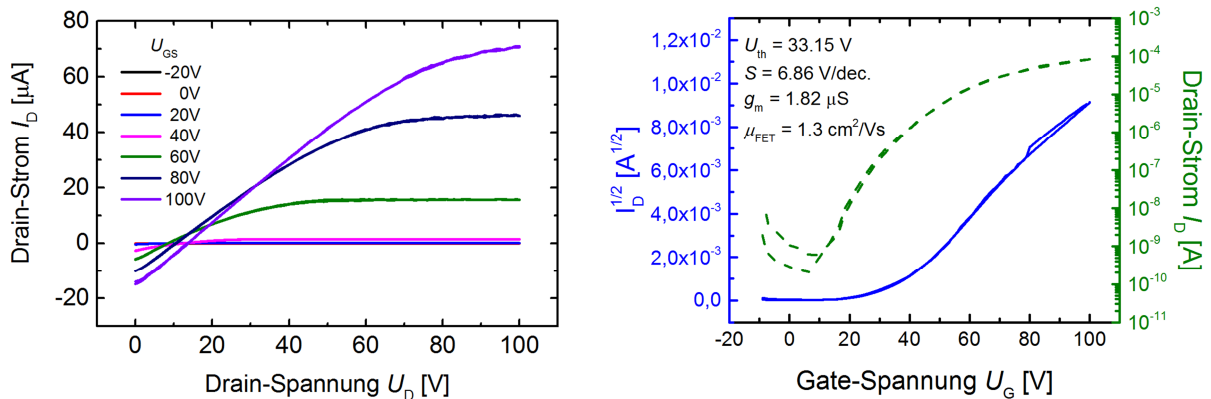
Abbildung 116 zeigt die  $I_D-U_D$ - sowie die  $I_D-U_G$ -Kurven des Transistors mit Pentacen. Die Verläufe sind charakteristisch für OFETs. Der lineare wie auch der Sättigungsbereich sind gut erkennbar. Die Ladungsträgermobilität beträgt  $0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und das  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ -Verhältnis liegt bei  $\approx 6 \cdot 10^5$  ( $W = 1 \text{ mm}$ ,  $L = 200 \mu\text{m}$ ,  $d_{\text{Dielektrikum}} \approx 300 \text{ nm}$ ). Diese elektrischen Parameter repräsentieren gute Transistorkennwerte. Sie sind besser im Vergleich zu pentacenbasierten Transistoren mit unvernetztem PMMA als Dielektrikum ( $\mu = 0.01$ - $0.24 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} =$

$10^2$ - $6.6 \cdot 10^4$ , siehe Tabelle 7, Kapitel 2.4) und liegen im Bereich der Daten von Transistoren mit vernetzten Polymerdielektrika ( $\mu = 0.08$ - $1.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 10^4$ - $10^7$ ). Die Schwellenspannung von  $-23 \text{ V}$  ist im Bereich von Transistoren mit PMMA, jedoch größer als die für die vernetzten Dielektrika angegebenen Werte.

Neben Pentacen wurde C60 als Halbleiter appliziert. Die zugehörigen Output- und Transfercharakteristika ( $I_{\text{D}}-U_{\text{D}}$ ,  $I_{\text{D}}-U_{\text{G}}$ ) sind in Abbildung 117 gezeigt. Auch hier konnten sehr gute Transistor-Parameter aus den für OFETs zu erwartenden Kurvenverläufen ermittelt werden. Die Ladungsträgermobilität beträgt hier  $1.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und das  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ -Verhältnis  $4.4 \cdot 10^5$  ( $W = 1 \text{ mm}$ ,  $L = 200 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $d_{\text{Dielektrikum}} \approx 300 \text{ nm}$ ). ZHOU et al. [227] publizierten Mobilitäten von  $0.66 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für C60-basierte Transistoren mit PMMA-Dielektrikum (auf Glas/ITO mit Ba/Al-Kontakten). Das  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ -Verhältnis lag hier bei  $3.9 \cdot 10^5$ . Beide Kenngrößen konnten in der vorliegenden Arbeit durch Einsatz des thermisch vernetzten P(MMA<sub>85</sub>/PgMA<sub>15</sub>)-Copolymers verbessert werden. Die Schwellenspannung ist jedoch im aktuell untersuchten C60-Transistor mit  $33 \text{ V}$  höher, als die von ZHOU et al. [227] angegebenen  $5.5 \text{ V}$ .



**Abbildung 116:**  $I_{\text{D}}-U_{\text{D}}$ - und  $I_{\text{D}}-U_{\text{G}}$ -Kurven des Transistors mit thermisch vernetztem P(MMA/PgMA) als Dielektrikum (Dreifachschicht, ca. 300 nm), Pentacen als Halbleiter, auf Siliciumsubstrat (G) mit Goldkontakten (S und D).



**Abbildung 117:**  $I_{\text{D}}-U_{\text{D}}$ - und  $I_{\text{D}}-U_{\text{G}}$ -Kurven des Transistors mit thermisch vernetztem P(MMA/PgMA) als Dielektrikum (Dreifachschicht, ca. 300 nm), C60 als Halbleiter, auf Siliciumsubstrat (G) mit Goldkontakten (S und D).

Die elektrischen Eigenschaften dieser beiden Transistoren sind in Tabelle 40 noch einmal zusammengefasst.

**Tabelle 40: Zusammenfassung der elektrischen Parameter der Feldeffekttransistoren mit einer Dreifachschicht aus thermisch vernetztem P(MMA/PgMA) als Dielektrikum und Pentacen bzw. C60 als Halbleiter auf dotiertem Siliciumsubstrat (G) mit aufgedampften Goldelektroden (S und D).**

Halbleiter	$\mu$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	$I_{on}/I_{off}$	$U_{th}$ [V]	$S$ [V/dec]	$g_m$ [μS]
Pentacen	0.3	$6.6 \cdot 10^5$	-23.01	2.39	0.59
C60	1.3	$4.4 \cdot 10^5$	33.15	6.86	1.82

Der Subthreshold Swing  $S$  ist ein Maß für die Trap-Dichte (Ladungsträgerfallen) an der Grenzfläche zum Dielektrikum im OFET und sollte möglichst gering sein. Je höher  $S$  ist, desto größer ist die Zahl an Ladungsträgerfallen und desto mehr Gate-Spannung muss angelegt werden, um den Stromfluss um eine Dekade zu erhöhen. Es müssen mehr Ladungsträger injiziert werden, um die vorhandenen Traps abzusättigen und einen leitfähigen Ladungsträgerkanal zu erzeugen. Die Transkonduktanz  $g_m$  ist das Verhältnis von Strom am Ausgang zu Spannung am Eingang. Höhere Werte für  $g_m$  bedeuten demnach mehr Stromfluss bei weniger angelegter Spannung.

Bei den in der vorliegenden Arbeit charakterisierten OFETs ist der Subthreshold Swing beim pentacenbasierten Transistor geringer als beim FET mit C60. Die Trap-Dichte an der Grenzfläche ist demnach für den p-Leiter Pentacen geringer, als für den n-Leiter C60. Der Subthreshold Swing von 2.39 V/dec für den P(MMA/PgMA)/Pentacen-Transistor entspricht in der Literatur publizierten Werten. XU et al. <sup>[115]</sup> beispielsweise geben für pentacenbasierte OFETs mit thermisch vernetzten Polymerdielektrika Werte für  $S$  im Bereich von 1.22 bis 2.01 V/dec an.

Anhand der blauen Kurven in den  $I_D^{1/2}$ - $U_G$ -Diagrammen ist zu erkennen, dass die Kurvenverläufe bei Erhöhung und Erniedrigung der Gate-Spannung in beiden Transistoren nahezu keine Differenz in den linearen Bereichen und demnach keine Verschiebung der Schwellenspannung  $U_{th}$  bei Erhöhung oder Erniedrigung von  $U_G$  aufweisen. Dies ist ein Maß für eine sehr kleine Hysterese und ein entscheidender Transistorparameter, denn geringe Verschiebungen der Schwellenspannung und folglich niedrige Hysteresen deuten auf eine geringe Dichte an Ladungsträgerfallen hin.

Dr. R. PÖTZSCH <sup>[116]</sup> hat die von ihm synthetisierten hochverzweigten Polyphenylene (siehe Kapitel 2.3.3) ebenfalls in Kooperation mit dem Institut für Angewandte Photophysik in Pentacen-basierten Bottom-Gate OFETs mit Goldkontakten untersucht. Diese wurden unter anderem thermisch mit TAMB, wie es auch in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kam, vernetzt. Die Ladungsträgermobilität des Pentacen betrug 0.1 cm<sup>2</sup>/Vs, die Schwellenspannung -14.2 V und das  $I_{on}/I_{off}$ -Verhältnis lag bei 420. Demnach konnten die in der vorliegenden Arbeit ermittelten OFET-Kennwerte unter Verwendung des mit TAMB thermisch vernetzten Methacrylat-Copolymers P(MMA/PgMA) verbessert werden. Die Ladungsträgermobilität des

Pentacen war um den Faktor 3 höher. Das  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ -Verhältnis weist einen um den Faktor 1000 gesteigert Wert auf. Hinzu kommt, dass die Vernetzung des in den Transistoren eingesetzten Methacrylat-Copolymers P(MMA/PgMA) bei einer Temperatur von 130 °C durchgeführt wurde, wohingegen die hochverzweigten Polyphenylene bei 180 °C mit TAMB zur Reaktion gebracht worden sind.

Damit bildet die Methode der thermischen Vernetzung, wie sie bei dem Methacrylat-Copolymer P(MMA/PgMA) zum Einsatz kam, zusammen mit der optimierten Prozessierung als Dreifachschicht eine mit der Literatur sehr gut vergleichbare Basis für weiterführende Forschungsarbeiten. Vergleichbare Ergebnisse für unvernetzte Copolymere oder Einzelschichten vernetzter Copolymere konnten nicht erreicht werden. Hier kam es zu extrem hohen Leckströmen und nahezu sofortigen Durchbrüchen. Optimierungspotential besteht unter anderem in der Herstellung dünnerer Schichten, um die Kapazität zu steigern sowie in der Verbesserung der Vernetzbarkeit selbstorganisierender Methacrylat-Copolymere, um auch diese in OFETs charakterisieren und zukunftsorientiert mit chemisch angepassten Halbleitern zur Grenzflächenoptimierung kombinieren zu können.

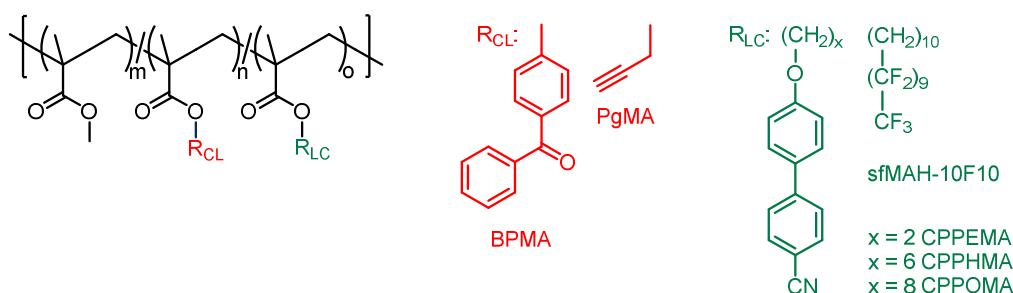
## **Zusammenfassung und Ausblick**

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Zur Weiterentwicklung und Optimierung organischer Feldeffekttransistoren für die organische und gedruckte Elektronik spielen polymere Gate-Dielektrika eine ebenso wichtige Rolle wie Halbleiterpolymere. Eines der häufig als Gate-Dielektrikum eingesetzten Standardpolymere ist das Polymethylmethacrylat. Diesem mangelt es jedoch an Stabilität gegenüber einer Reihe von organischen Lösungsmitteln, was entscheidend für lösungsbasierte Herstellungsprozesse der organischen/polymere Bauteile ist.

Ziel dieser Arbeit war daher die Synthese sowie die chemische und dielektrische Charakterisierung von neuen vernetzbaren und teilweise seitenketten-flüssigkristallinen Methacrylat-Copolymeren.

Die Copolymerisation von Methylmethacrylat (MMA) mit den Vernetzer-Comonomeren 4-Benzoylphenylmethacrylat (BPMA) und Propargylmethacrylat (PgMA) konnte erfolgreich realisiert werden (Abbildung 118). Ebenso ist es gelungen, funktionale Terpolymere aus MMA, den Vernetzer-Monomeren und flüssigkristallinen Seitenketten-Comonomeren herzustellen. Dabei kamen x-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]alkylmethacrylate (CPPAMA) sowie das semifluorierte Methacrylat sfMA-H10F10 zum Einsatz. Copolymere mit BPMA wurden über freie radikalische Polymerisation synthetisiert, Copolymere mit PgMA über RAFT-Polymerisation. Die relativen zahlenmittleren Molmassen lagen in der Regel zwischen 30-60 kg/mol. Diese Serien verschiedener Copolymere wurden anschließend bezüglich der Vernetzbarkeit, der Fähigkeit zur Selbstorganisation, der Oberflächen- sowie der dielektrischen Eigenschaften untersucht.



**Abbildung 118:** Allgemeine Strukturformel der in dieser Arbeit synthetisierten Copolymere mit MMA, den Vernetzer-Comonomeren BPMA und PgMA (rot) sowie den selbstorganisierenden Seitenketten-Comonomeren CPPAMA und sfMA-H10F10 (grün).

Durch umfangreiche Untersuchungen konnten für jedes Comonomer spezifische IR-Banden zugeordnet und die UV-Vernetzung von P(MMA/BPMA) mittels FT-IR im dünnen Film systematisch verfolgt werden. Somit gelang es, die Vernetzungsreaktion eindeutig nachzuweisen und die für die Wellenlängen 254 nm und 365 nm jeweils notwendigen Strahldosen in Bezug auf die Abnahme der Carbonylbande des BPMA zu ermitteln, um eine



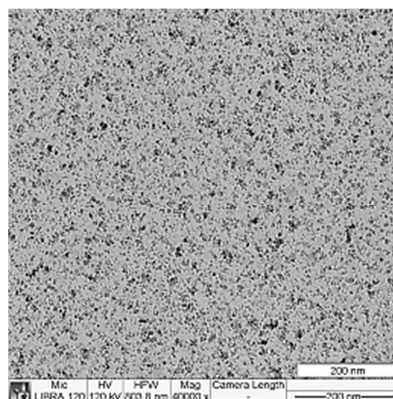
unnötige Strahlenbelastung der Polymerfilme und damit UV-induzierte Nebenreaktionen sowie mögliche Degradation zu vermeiden.

Auch die thermische Vernetzung der C-C-Dreifachbindung des Copolymers P(MMA/PgMA) mit dem trifunktionalen Additiv TAMB durch Click-Reaktion konnte mit Hilfe der RAMAN-Spektroskopie für die moderaten Temperaturen von 100 °C bzw. 130 °C nachgewiesen und verfolgt werden. Somit ist eine thermisch induzierte Vernetzerstrategie zugänglich, die bei deutlich geringeren Temperaturen als oftmals in der Literatur publiziert (bis zu 250 °C) abläuft.

Für Copolymere, die zusätzlich flüssigkristalline Seitenketten-Comonomere enthalten, konnte die Vernetzbarkeit ebenfalls verfolgt werden, war jedoch deutlich geringer als für die isotropen Systeme. Um den augenscheinlich störenden Effekt dieser verhältnismäßig langen und steifen Seitenketten zu reduzieren, sollen zukünftig Alkylspacer zwischen der Polymerhauptkette und den Vernetzerguppen eingebaut werden, um deren Flexibilität zu steigern.

Vor allem für die Copolymer-Systeme P(MMA/BPMA/sfMA) und P(MMA/PgMA/sfMA) mit semifluorierten H10F10-Seitenketten konnte eine Selbstorganisation der Copolymere durch die Anordnung der Seitenketten sowohl im Festkörper als auch in aus Lösung hergestellten dünnen Filmen eindeutig nachgewiesen werden. Damit stehen diese für Lösungsprozesse geeigneten, vernetzbaren und zur Selbstorganisation fähigen Copolymere für zukünftige Untersuchungen in mikroelektronischen Bauteilen (MIM, OFET) zusammen mit chemisch äquivalenten semifluorierten Halbleiten zur Optimierung der Grenzfläche bereit.

Ein weiteres Ziel war es, die Kapazität der dielektrischen Schichten zu erhöhen. Ein möglicher Ansatz hierfür ist die Erhöhung der relativen Permittivität, was unter anderem durch das Einbringen anorganischer high-*k*-Nanopartikel in die Polymermatrix realisiert werden sollte. Dabei fiel die Wahl auf BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel, welche erfolgreich in guten bis sehr guten Ausbeuten synthetisiert sowie die resultierenden Partikelgrößen durch die Wahl der Synthesebedingungen gezielt gesteuert werden konnten.



**Abbildung 119:** TEM-Aufnahme eines Polymer-Nanokomposites aus PMMA und oberflächenmodifizierten BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikeln mit durchschnittlicher Primärpartikelgröße von unter 10 nm.

Jedoch gelang es kaum, defektfreie glatte Filme aus Polymer-Nanokompositen herzustellen, da vor allem größere Nanopartikel (25 nm, 55 nm) trotz nachgewiesener Modifizierung der Oberfläche schlecht in geeigneten organischen Lösungsmitteln dispergierbar waren und stark zu Agglomeration neigten. Auch der gewünschte Effekt der starken Erhöhung der relativen Permittivität blieb aus. So konnte  $k \approx 2.6$  für isotrope Methacrylat-Copolymere (ohne Seitenkettenfunktionalität) auf  $k \approx 4.0$  für Polymer-Nanokomposite mit 10 ma% BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel der durchschnittlichen Größe von 55 nm gesteigert werden. Gleichzeitig reduzierte sich jedoch die Durchbruchfeldstärke dieser Filme drastisch. Nanokomposite mit kleineren Partikeln wiesen zwar bessere Durchbruchfeldstärken auf, führten hingegen aufgrund des „size-effects“ nicht zur Steigerung der relativen Permittivität. In zukünftigen Arbeiten muss weiter an der Dispergierbarkeit des BaTiO<sub>3</sub> durch optimierte Oberflächenmodifizierung bzw. an alternativen Nanopartikeln wie zum Beispiel TiO<sub>2</sub> gearbeitet werden.

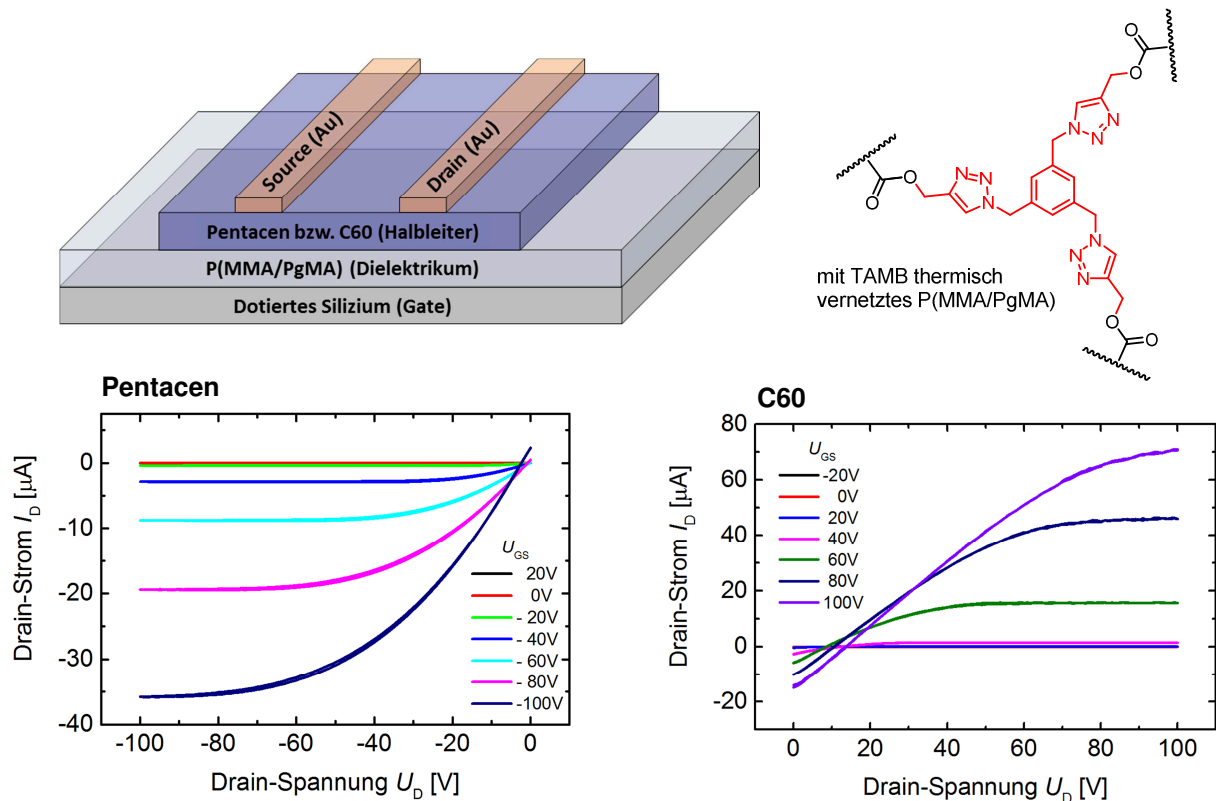
Zur dielektrischen Charakterisierung wurden die Copolymere zunächst in Metall-Isolator-Metall-Setups untersucht. Hierbei konnten für die vernetzten Copolymere P(MMA/BPMA) und P(MMA/PgMA) sowohl in Setups mit aus Lösung gedruckten als auch mit aufgedampften Metallelektroden deutlich verbesserte Werte für die Durchbruchfeldstärke von bis zu  $E_{BD} > 5.0$  MV/cm sowie konstante Kapazitäten über einen Frequenzbereich bis 1 MHz gemessen werden. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit effektiver Vernetzungsmethoden, da derartige Ergebnisse für unvernetzte Proben, wie zu erwarten, nicht realisierbar waren. Vor allem P(MMA/PgMA) kristallisierte sich aufgrund der dielektrischen Eigenschaften als sehr gut geeignet für den Einsatz als Gate-Dielektrikum in OFETs heraus.

In Kooperation mit dem Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik (TU Dresden) gelang es, das UV-vernetzbares Copolymer P(MMA/BPMA) erfolgreich durch Drucken mit einem Microplotter abzuschneiden und „all-microplotter-printed“-Kondensatoren mit gedruckten Agkontakten zu erzeugen. Auch diese zeichnen sich durch eine konstante Kapazität des Dielektrikums über den gesamten Frequenzbereich von bis zu 1 MHz und Durchbruchfeldstärken von 2.0 MV/cm aus und verdeutlichen das Potential dieser Copolymere für den Einsatz in der gedruckten Elektronik.

Copolymer-Systeme mit flüssigkristallinen Seitenkettenfunktionalitäten zeichneten sich durch niedrigere Durchbruchfeldstärken aus, was auf die bereits erwähnte gehinderte Vernetzung zwischen den Polymerketten zurückzuführen ist. Durch eine Optimierung der Vernetzer-Comonomere durch Alkylspacer (C6, -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-O-) soll in Folge gesteigerter Flexibilität und verbesserter Vernetzbarkeit auch dieses Problem gelöst werden. Trotz der geringfügigeren Vernetzung wiesen die hier untersuchten vernetzten semifluorierten Methacrylat-Copolymere eine höhere Durchbruchfeldstärke auf, als im unvernetzten Zustand. Außerdem übertreffen bereits diese Werte mit rund 1.4-1.5 MV/cm die für das in der Praxis häufig eingesetzte fluorierte Polymerdielektrikum CYTOP.

In Kooperation mit dem IHM (TU Dresden) und dem IAPP (TU Dresden) gelang es, erste Transfer- und Output-Charakteristika organischer Feldeffektransistoren mit dem thermisch vernetzten Copolymer P(MMA/PgMA) zu messen. Zum einen geschah dies an OFETs,

deren Komponenten vollständig aus Lösung abgeschieden wurden (Halbleiter: P3HT, Elektroden: PEDOT:PSS)), zum anderen mit den aufgedampften Halbleitern Pentacen und C60 sowie Goldkontakten (Abbildung 120). Die Ladungsträgermobilitäten betragen für Pentacen  $\mu = 0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und für C60  $\mu = 1.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Damit lassen sich die Resultate gut in die für PMMA und für vernetzbare Copolymere publizierten Literaturdaten einordnen. Die Eigenschaften der Transistoren sollen zukünftig durch Optimierung der Vernetzbarkeit, der Schichtfabrikation sowie der Kombination mit chemisch angepassten Halbleitern weiter signifikant verbessert werden.

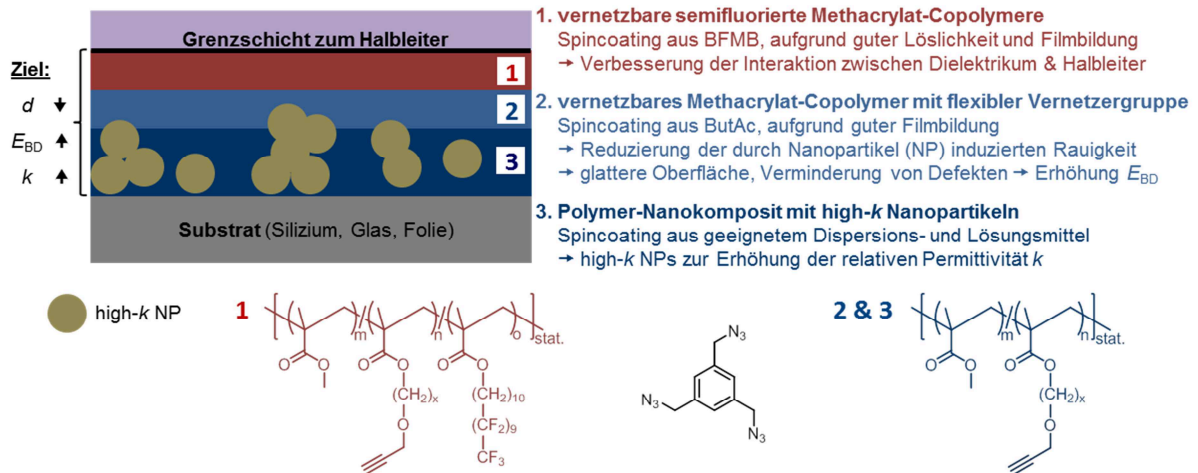


**Abbildung 120:** Schematische Darstellung eines in Korporation mit dem IAPP hergestellten OFETs sowie die Output-Charakteristiken eines solchen OFETs mit thermisch vernetztem P(MMA/PgMA)-Dielektrikum und Pentacen (links) bzw. C60 (rechts) als Halbleiter.

Zur Verbesserung der Vernetzbarkeit selbstorganisierender Methacrylat-Copolymere werden weiterführend in einer laufenden Masterarbeit (S. Gomoll, TU Dresden, IPF) vergleichbare Copolymersysteme synthetisiert, deren Vernetzereinheiten durch Alkylspacer weiter von der Polymerhauptkette entfernt sind und sich durch eine gesteigerte Flexibilität auszeichnen. Die Synthese von entsprechenden Copolymeren wie P(MMA/PgMA-C6/sfMA-H2F8) war bereits erfolgreich.

Aus der Gesamtheit der Daten heraus lässt sich das in Abbildung 121 gezeigte Modell für leistungsfähige dielektrische Schichten ableiten und als Ausgangspunkt für zukünftige Untersuchungen vorschlagen. Dabei soll ein dielektrisches Dreischichtsystem zum Einsatz kommen, durch welches die erzielten Eigenschaften wie eine hohe relative Permittivität  $k$ ,

eine hohe Durchbruchfeldstärke  $E_{BD}$  und eine selbstorganisierende Ober-/Grenzfläche durch die Funktionen der einzelnen Lagen in Summe realisiert werden können. Vorteil dieses Systems ist, dass jede Schicht individuell unter jeweils idealen Bedingungen wie beispielsweise geeigneten Lösungsmitteln appliziert werden kann.



**Abbildung 121:** Aus den Ergebnissen dieser Arbeit resultierender Vorschlag eines Dreischicht-Dielektrikums zur individuellen Abscheidung unter idealen Bedingungen und zur Realisierung aller gewünschten Eigenschaften für optimale Dielektrika.

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben deutlich gezeigt, dass die Qualität und die chemischen Eigenschaften polymerer Dielektrika ganz entscheidend für deren Funktion in elektrischen Bauteilen wie Kondensatoren (MIM) und OFETs sind. Als wesentlicher Punkt sind hier noch einmal die mechanische und die Lösungsmittelstabilität zu nennen, die in dieser Arbeit durch geeignete Vernetzungsstrategien deutlich verbessert wurden. Weiterhin konnten die dielektrischen Eigenschaften durch geschickte Prozessierung zum Beispiel in Mehrschichtsystemen verbessert werden. Durch die Synthese vernetzbarer, selbstorganisierender Copolymere und einem Vorschlag zu deren weiterer Optimierung, ist das Ziel einer signifikanten Grenzflächenoptimierung zwischen Halbleiter und Dielektrikum deutlich näher gerückt. Diese Erfolge sind aus dem Grund entscheidend, da organische/polymere Halbleiter allein nur begrenzt Optimierungspotential bezüglich der Transistoreigenschaften haben, wenn sie nicht mit ebenso optimierten Gate-Dielektrika kombiniert werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] W. Kaiser: "Kunststoffchemie für Ingenieure - Von der Synthese bis zur Anwendung". 2. Auflage, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, Bad Langensalza, **2007**, S. 121.
- [2] A. Ghosh: "Technology of Polymer Packaging". Carl Hanser Verlag, München, **2015**.
- [3] G. G. Wallace, T. E. Campbell, P. C. Innis; *Fibers and Polymers* **2007**, 8, 135.
- [4] M. F. Maitz; *Biosurface and Biotribology* **2015**, 1, 161.
- [5] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 16, 578.
- [6] C. K. Chiang, C. R. J. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid; *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098.
- [7] H. Shirakawa; *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2642.
- [8] H. E. Katz, J. Huang; *Annual Review of Materials Research* **2009**, 39, 71.
- [9] C. Liao, M. Zhang, M. Y. Yao, T. Hua, L. Li, F. Yan; *Adv. Mater.* **2015**, 27.
- [10] R. P. Ortiz, A. Facchetti, T. J. Marks; *Chem. Rev.* **2010**, 110, 205.
- [11] A. Facchetti, M.-H. Yoon, T. J. Marks; *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1705.
- [12] J. Veres, S. Ogier, G. Lloyd; *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4543.
- [13] H. Sirringhaus; *Adv. Mater.* **2014**, 26, 1319.
- [14] S. Holliday, J. E. Donaghey, I. McCulloch; *Chem. Mater.* **2014**, 26, 647.
- [15] K.-J. Baeg, D. Khim, S.-W. Jung, M. Kang, I.-K. You, D.-Y. Kim, A. Facchetti, Y.-Y. Noh; *Adv. Mater.* **2012**, 24, 5433.
- [16] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen; *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 15.
- [17] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes; *Nature* **1990**, 347, 539.
- [18] J. T. Mabeck, G. G. Malliaras; *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 384, 343.
- [19] I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull; *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1272.
- [20] C. M. Hart, D. M. de Leeuw, M. Matters, P. T. Herwig, C. M. J. Mutsaerts, C. J. Drury; *Solid-State Circuits Conference, 1998. ESSCIRC '98. Proceedings of the 24th European* **1998**, 30.
- [21] M. M. Vijatovic, J. D. Bobic, B. D. Stojanovic; *Science of Sintering* **2008**, 40, 235.
- [22] A. A. Craig, C. T. Imrie; *Macromolecules* **1995**, 28, 3617.
- [23] M. Yamada, T. Itoh, R. Nakagawa, A. Hirao, S. Nakahama, J. Watanabe; *Macromolecules* **1999**, 32, 282.
- [24] H. Kresse, E. Tennstedt, R. Zentel; *Macromol. Rapid Commun.* **1985**, 6, 261.
- [25] R. Zentel, G. R. Strobl, H. Ringsdorf; *Macromolecules* **1985**, 18, 960.
- [26] R. Zentel, G. R. Strobl, H. Ringsdorf: "Dielectric Relaxation Measurements and X-Ray Investigations of Liquid Crystalline Side-Chain Polymers", *Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers*, Kapitel 17, Elsevier Applied Science Publishers, London, New York, **1985**, S. 261-265.
- [27] M. Portugall, H. Ringsdorf, R. Zentel; *Makromol. Chem.* **1982**, 183, 2311.
- [28] D. Pospiech, D. Jehnichen: "Self-Organizing Semifluorinated Methacrylate Copolymers", *Handbook of Fluoropolymer Science and Technology*, Kapitel 11, Wiley, Hoboken, New Jersey, Canada, **2014**, S. 242, 248-249 (235-290).
- [29] A. A. Virkar, S. Mannsfeld, Z. Bao, N. Stingelin; *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3857.
- [30] E. R. Simas, E. S. H. Kang, A. Gassmann, E. Katholing, S. Janietz, H. von Seggern; *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, 3, 9217.
- [31] L. A. Majewski, R. Schroeder, M. Grell; *Adv. Mater.* **2005**, 17, 192.
- [32] D. K. Hwang, C. S. Kim, J. M. Choi, K. Lee, J. H. Park, E. Kim, H. K. Baik, J. H. Kim, S. Im; *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2299.
- [33] <http://www.heliatek.com/de/presse/pressemitteilungen/>, 16.02.2016.
- [34] [http://www.novaled.com/oleds/oleds\\_in\\_lighting/](http://www.novaled.com/oleds/oleds_in_lighting/), 16.02.2016.
- [35] [http://www.novaled.com/oleds/future\\_of\\_oleds/](http://www.novaled.com/oleds/future_of_oleds/), 16.02.2016.
- [36] H. Göbel: "Einführung in die Halbleiter-Schaltungstechnik". 5. Auflage, Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, **2014**, S. 81 ff, 111 ff.
- [37] H. Klauk; *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2643.
- [38] K. A. Mohamad, A. Alias, I. Saad, K. Uesugi, H. Fukuda; *3rd International Conference on Intelligent Systems, Modelling and Simulation (ISMS) (IEEE)* **2012**, doi: 10.1109/ISMS.2012.96, 743.
- [39] F. Garnier, G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou; *Adv. Mater.* **1990**, 2, 592.
- [40] Y. Jang, D. H. Kim, Y. D. Park, J. H. Cho, M. Hwang, K. Choa; *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 152105.
- [41] J.-D. Oh, H.-S. Seo, D.-K. Kim, E.-S. Shin, J.-H. Choi; *Org. Electron.* **2012**, 13, 2192.

- [42] J. Kim, S. H. Lim, Y. S. Kim; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14721.
- [43] H.-C. Yu, Y.-C. Chen, C.-Y. Huang, Y.-K. Su; *Appl. Phys. Express* **2012**, *5*, 034101.
- [44] H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dotz, M. Kastler, A. Facchetti; *Nature* **2009**, *457*, 679.
- [45] J. Ficker, A. Ullmann, W. Fix, H. Rost, W. Clemens; *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 2638.
- [46] M. E. Roberts, S. C. B. Mannsfeld, R. M. Stoltenberg, Z. Bao; *Org. Electron.* **2009**, *10*, 377.
- [47] D. Feili, M. Schuettler, T. Doerge, S. Kammer, T. Stieglitz; *Sensors and Actuators A* **2005**, *120*, 101.
- [48] K.-J. Baeg, D. Khim, D.-Y. Kim, S.-W. Jung, J. B. Koo, I.-K. You, H. Yan, A. Facchetti, Y.-Y. Noh.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2011**, *49*, 62.
- [49] C. Kim, Z. Wang, H.-J. Choi, Y.-G. Ha, A. Facchetti, T. J. Marks; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6867.
- [50] T. Ji, P. Rai, S. Jung, V. K. Varadan; *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 233304.
- [51] S. P. Senanayak, S. Guha, K. S. Narayan; *Physical Review B* **2012**, *85*, 115311.
- [52] A. Berndt, D. Pospiech, D. Jehnichen, L. Häußler, B. Voit, M. Al-Hussein, M. Plötner, A. Kumar, W.-J. Fischer; *ACS Applied Materials and Interfaces* **2015**, *7*, 12339.
- [53] Y.-Y. Noh, H. Sirringhaus; *Org. Electron.* **2009**, *10*, 174.
- [54] D. A. Mengistie, M. A. Ibrahim, P.-C. Wang, C.-W. Chu; *ACS Applied Materials and Interfaces* **2014**, *6*, 2292–2299.
- [55] M. Gerard, A. Chaubey, B. D. Malhotra; *Biosensors & Bioelectronics* **2002**, *17*, 345.
- [56] J. Li, Y. Zhao, H. S. Tan, Y. Guo, C.-A. Di, G. Yu, Y. Liu, M. Lin, S. H. Lim, Y. Zhou, H. Su, B. S. Ong; *Scientific Reports* **2012**, *2*:754, 1.
- [57] I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney; *Nature Materials* **2006**, *5*, 328.
- [58] H.-W. Lin, W.-Y. Lee, W.-C. Chen; *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2120.
- [59] X. Zhan, Z. a. Tan, B. Domercq, Z. An, X. Zhang, S. Barlow, Y. Li, D. Zhu, B. Kippelen, S. R. Marder; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7246.
- [60] Z. Chen, Y. Zheng, H. Yan, A. Facchetti; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 8.
- [61] A. Babel, S. A. Jenekhe; *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, *125*, 13656.
- [62] A. L. Briseno, F. S. Kim, A. Babel, Y. Xia, S. A. Jenekhe; *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 16461.
- [63] T. D. Anthopoulos, B. Singh, N. Marjanovic, N. S. Sariciftci, A. M. Ramil, H. Sitter, M. C  lle, D. M. de Leeuw; *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 213504.
- [64] [http://groups.uni-paderborn.de/hfe/lehre/Script\\_wks\\_4.pdf](http://groups.uni-paderborn.de/hfe/lehre/Script_wks_4.pdf), A. Thiede, "Werkstoffe in der Elektrotechnik - IV: Dielektrische Werkstoffe", 01.04.2016.
- [65] Z. Ahmad; "*Polymeric Dielectric Materials*", *Dielectric Material*, Kapitel 1, **2012**, S. 3-26.
- [66] G. Wang, D. Moses, A. Heeger, H. Zhang, M. Narasimhan, R. Demaray; *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 316.
- [67] S. Goettling, B. Diehm, N. J. Fruehauf; *Journal of Display Technology* **2008**, *4*, 300.
- [68] C. Bartic, H. Jansen, A. Campitelli, S. Borghs; *Org. Electron.* **2002**, *3*, 65.
- [69] Y. Iino, Y. Inoue, Y. Fujisaki, H. Fujikake, H. Sato, M. Kawakita, S. Tokito, H. Kikuchi; *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **2003**, *42*, 299.
- [70] L. A. Majewski, R. Schroeder, M. Grell; *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1017.
- [71] T.-S. Huang, Y.-K. Su, P.-C. Wang; *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 092116.
- [72] J.-A. Cheng, C.-S. Chuang, M.-N. Chang, Y.-C. Tsai, H.-P. D. Shieh; *Org. Electron.* **2008**, *9*, 1069.
- [73] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, T. Kriem, G. Schmid, W. Radlik, K. Wussow; *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 289.
- [74] R. Parashokov, E. Becker, G. Ginev, T. Riedl, H.-H. Johannes, W. Kowalsky; *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 1594.
- [75] L. S. Lerner: "*Physics for Scientists and Engineers*". Jones and Bartlett Publishers, Boston, London, Singapore, **1997**, S. 710-711.
- [76] D. W. van Krevelen, K. te Nijenhuis: "*Properties of Polymers*". 4. Auflage, Elsevier, Amsterdam u.w., **2009**, S. 189 ff, 320 ff.
- [77] A. Hecht: "*Elektrokeramik*". 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1976**, S. 116-117.
- [78] T. Blythe, D. Bloor: "*Electrical Properties of Polymers*". 2. Auflage, Cambridge University Press, **2005**, S. 31-34.
- [79] A. Rost: "*Messung dielektrischer Stoffeigenschaften*". 1. Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig, **1978**, S. 15.

- [80] F. Kremer, A. Schönhal: *"Broadband Dielectric Spectroscopy"*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, u.w., **2003**.
- [81] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke: *"Polymer Handbook"*. 4. Auflage, John Wiley & Sons, Inc., USA, **1999**, S. II/309 ff, V/87, VI/524-527.
- [82] G. Schreyer; *Kunststoffe* **1965**, 55, 771.
- [83] <http://www.goodfellow.com/E/Polymethylmethacrylate.html>, 03.08.2015.
- [84] E. Amrhein; *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* **1967**, 216-217, 38.
- [85] W. Zeil, E. Sistig, W. Frank, V. Hoffmann; *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem* **1970**, 74, 883.
- [86] X. Peng, G. Horowitz, D. Fichou, F. Garnier; *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 57, 2013.
- [87] <http://www.goodfellow.com/E/Polystyrene.html>, 03.08.2015.
- [88] J. Lee, J. H. Kim, S. Im; *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 2689.
- [89] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, T. Kriem, G. Schmid, W. Radlik, K. Wussow; *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 289.
- [90] R. Parashkov, E. Becker, G. Ginev, T. Riedl, H.-H. Johannes, W. Kowalsky; *J. Appl. Phys.* **2004**, 95, 1594.
- [91] J. Tardy, M. Erouel, A. L. Deman, A. Gagnaire, V. Teodorescu, M. G. Blanchin, B. Canut, A. Barau, M. Zaharescu; *Microelectronics Reliability* **2007**, 47, 372.
- [92] G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony; *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 5243.
- [93] J. Ramajothi, S. Ochiai, K. Kojima, T. Mizutani; *Japanese Journal of Applied Physics* **2008**, 47, 8279.
- [94] S. V. Gangal, i. Kirk-Othmer: *"Encyclopedia of Chemical Technology"*. 3. Auflage, Wiley, New York, **1980**, S. 24.
- [95] <http://www.goodfellow.com/E/Polytetrafluoroethylene.html>, 03.08.2015.
- [96] <http://www.bellexinternational.com/products/cytop/pdf/cytop-catalog.pdf>, 03.08.2015.
- [97] K.-J. Baeg, D. Khim, S.-W. Jung, J. B. Koo, I.-K. You, Y.-C. Nah, D.-Y. Kim, Y.-Y. Noh; *ETRI Journal* **2011**, 33, 887.
- [98] H. Hofmann, J. Spindler: *"Werkstoffe in der Elektrotechnik"*. 7. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, **2013**, S. 230.
- [99] W. Bergmann: *"Werkstofftechnik 2"*. 4. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, **2009**, S. 545-546.
- [100] W. Plabmann, D. Schulz: *"Formeln und Tabellen Elektrotechnik: Arbeitshilfen für das technische Studium"*. 2. Auflage, Vieweg Vieweg, Wiesbaden, **2014**, S. 79.
- [101] R. J. Hussey, J. Wilson: *"Advanced Technical Ceramics"*. 1. Auflage, Chapman & Hall, London (UK), **1998**, S. 286-287.
- [102] R. H. Boundy, R. F. Boyer: *"Styrene. Its Polymers, Copolymers, and Derivatives"*. Reinhold, New York, **1952**.
- [103] S.-J. Ding, C. Zhu, L. Ming-Fu, D. W. Zhang; *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 053501.
- [104] A. Wypych, I. Bobowska, M. Tracz, A. Opasinska, S. Kadłubowski, A. Krzywania-Kaliszewska, J. Grobelny, P. Wojciechowski; *Journal of Nanomaterials* **2014**, 124814/1.
- [105] S.-S. Park, J.-H. Ha, H. N. Wadley; *Integrated Ferroelectrics* **2008**, 99, 105.
- [106] D. Mancic, V. Paunovic, M. Vijatovic, B. Stojanovic, L. Zivkovic; *Science of Sintering* **2008**, 40, 283.
- [107] E. Witten: *"Handbuch Faserverbundkunststoffe: Grundlagen Verarbeitung Anwendungen"*. 3. Auflage (AVK – Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e.V. (Hrsg.)), Vieweg und Teubner, Wiesbaden, **2010**, S. 575.
- [108] A. J. Peacock: *"Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications"*. Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, **2000**, S. 214-215.
- [109] J. H. Park, D. K. Hwang, J. Lee, S. Im, E. Kim; *Thin Solid Films* **2007**, 515, 4041.
- [110] J. Tate, J. A. Rogers, C. D. W. Jones, B. Vyas, A. W. Murphy, W. Li, Z. Bao, R. E. Slusher, A. Dodabalapur, H. E. Katz; *Langmuir* **2000**, 16, 6054.
- [111] S. Berry, J. Kedzierski, B. Abedian; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 303, 517.
- [112] M.-H. Yoon, H. Yan, A. Facchetti, T. J. Marks; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10388.
- [113] Y. Jang, D. H. Kim, Y. D. Park, J. H. Cho, M. Hwang, K. Cho; *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 072101.
- [114] J. Jang, S. H. Kim, S. Nam, D. S. Chung, C. Yang, W. M. Yun, C. E. Park, J. B. Koo; *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 143306.
- [115] W. Xu, S.-W. Rhee; *Org. Electron.* **2010**, 11, 836.
- [116] R. Pötzsch: *Hyberbranched polyvinylsulfide and polyphenylene polymer for organic electronic applications*. Technische Universität Dresden, Dresden, Dissertation **2014**.
- [117] M. Ferriol, A. Gentilhomme, M. Cochez, N. Oget, J. Mieloszynski; *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, 79, 271.

- [118] G. Dormán, G. D. Prestwich; *Biochemistry* **1994**, 33, 5661.
- [119] O. Prucker, C. A. Naumann, J. Rühle, W. Knoll, C. W. Frank; *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, 121, 8766.
- [120] N. Q. Gratacòs: *Functional Hydrogels: Ferrogel Thin Films*. Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Dissertation **2010**.
- [121] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 5188.
- [122] R. Huisgen; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1963**, 2, 565.
- [123] L. Hoesch; *Chem. unserer Zeit* **1976**, 10, 54.
- [124] S. Al Akhrass, D. Damiron, G. Carrot, E. Drockenmuller; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 3888.
- [125] K. Hafner, D. Zinser, K. L. Moritz; *Tetrahedron Lett.* **1964**, 26, 1733.
- [126] J. Bang, J. Bae, P. Löwenhielm, C. Spiessberger, S. A. Given-Beck, T. P. Russell, C. J. Hawker; *Adv. Mater.* **2007**, 19, 4552.
- [127] C. Cabanetos, W. Bentoumi, V. Silvestre, E. Blart, Y. Pellegrin, V. Montembault, A. Barsella, K. Dorkenoo, Y. Bretonnière, C. Andraud, L. Mager, L. Fontaine, F. Odobel; *Chem. Mater.* **2012**, 24, 1143.
- [128] C. Cabanetos, E. Blart, Y. Pellegrin, V. Montembault, L. Fontaine, F. Adamietz, V. Rodriguez, F. Odobel; *Eur. Polym. J.* **2012**, 48, 116.
- [129] C. Jung, A. Maliakal, A. Sidorenko, T. Siegrist; *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 062111.
- [130] Y. D. Park, J. A. Lim, H. S. Lee, K. Cho; *Mater. Today* **2007**, 10, 46.
- [131] A. Salleo, M. L. Chabiny, M. S. Yang, R. A. Street; *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 4383.
- [132] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw; *Nature* **1999**, 401, 685.
- [133] Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, T. N. Jackson; *IEEE Electron. Device Lett.* **1997**, 18, 606.
- [134] D. J. Gundlach, Y. Y. Lin, T. N. Jackson, S. F. Nelson, D. G. Schlom; *IEEE Electron. Device Lett.* **1997**, 18, 87.
- [135] Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, T. N. Jackson; *IEEE Trans. Electron. Devices* **1997**, 44, 1325.
- [136] H. S. Lee, D. H. Kim, J. H. Cho, M. Hwang, Y. Jang, K. A. Cho; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10556.
- [137] M. He, T.-M.-. Lu: *"Metal-Dielectric Interfaces in Gigascale Electronics: Thermal and Electrical Stability"*. Springer, New York, Dordrecht, Heidelberg, u.w., **2012**, S. 23 ff.
- [138] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava; *Science* **1994**, 265, 1684.
- [139] J. Veres, S. D. Ogier, S. W. Leeming, D. C. Cupertino, S. M. Khaffaf; *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13.
- [140] J. Puigdollers, C. Voz, A. Orpella, R. Quidant, I. Martin, M. Vetter, R. Alcubilla; *Org. Electron.* **2004**, 5, 67.
- [141] G.-W. Kang, K.-M. Park, J.-H. Song, C. H. Lee, D. H. Hwang; *Current Applied Physics* **2005**, 5, 297.
- [142] H.-G. Elias: *"Makromoleküle - Band 1: Chemische Struktur und Synthesen"*. 6. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim u.w., **1999**, S. 299-352, 380-383, 398, 399-401.
- [143] B. Tieke: *"Makromolekulare Chemie - Eine Einführung"*. 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 65-71, 131.
- [144] K. Matyjaszewski, T. P. Davis: *"Handbook of radical polymerization"*. Wiley-Interscience, USA, **2002**, S. 117 ff, 629 ff.
- [145] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang; *Polymer* **2008**, 49, 1079.
- [146] E. Rizzardo, G. Moad, S. H. Thang: *"Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization"*, *Encyclopedia Of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons, Inc., Wiley Online Library, **2009/2014**, S. DOI: 10.1002/0471440264.pst564.
- [147] C. Boyer, V. Bulmus, T. P. Davis, V. Ladmiral, J. Liu, S. Perrier; *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5402.
- [148] H. Arslan: *"Block and Graft Copolymerization by Controlled/Living Radical Polymerization Methods"*, *Polymerization*, Kapitel 13, InTech, **2012**, S. 285.
- [149] F. R. Mayo, F. M. Lewis; *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 1594.
- [150] K. R. Sharma; *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences* **2013**, 3, 77.
- [151] M. Finemann, S. D. Ross; *Journal of Polymer Science* **1950**, 5, 259.
- [152] P. M. Tidewell, G. A. Mortimer; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1965**, 3, 369.
- [153] V. Jaacks; *Die Makromolekulare Chemie* **1972**, 161, 161.
- [154] T. Kelen, F. Tüdös; *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1975**, A9, 1.
- [155] T. Alfrey (Jr.), C. C. Price; *Journal of Polymer Science* **1947**, 2, 101.



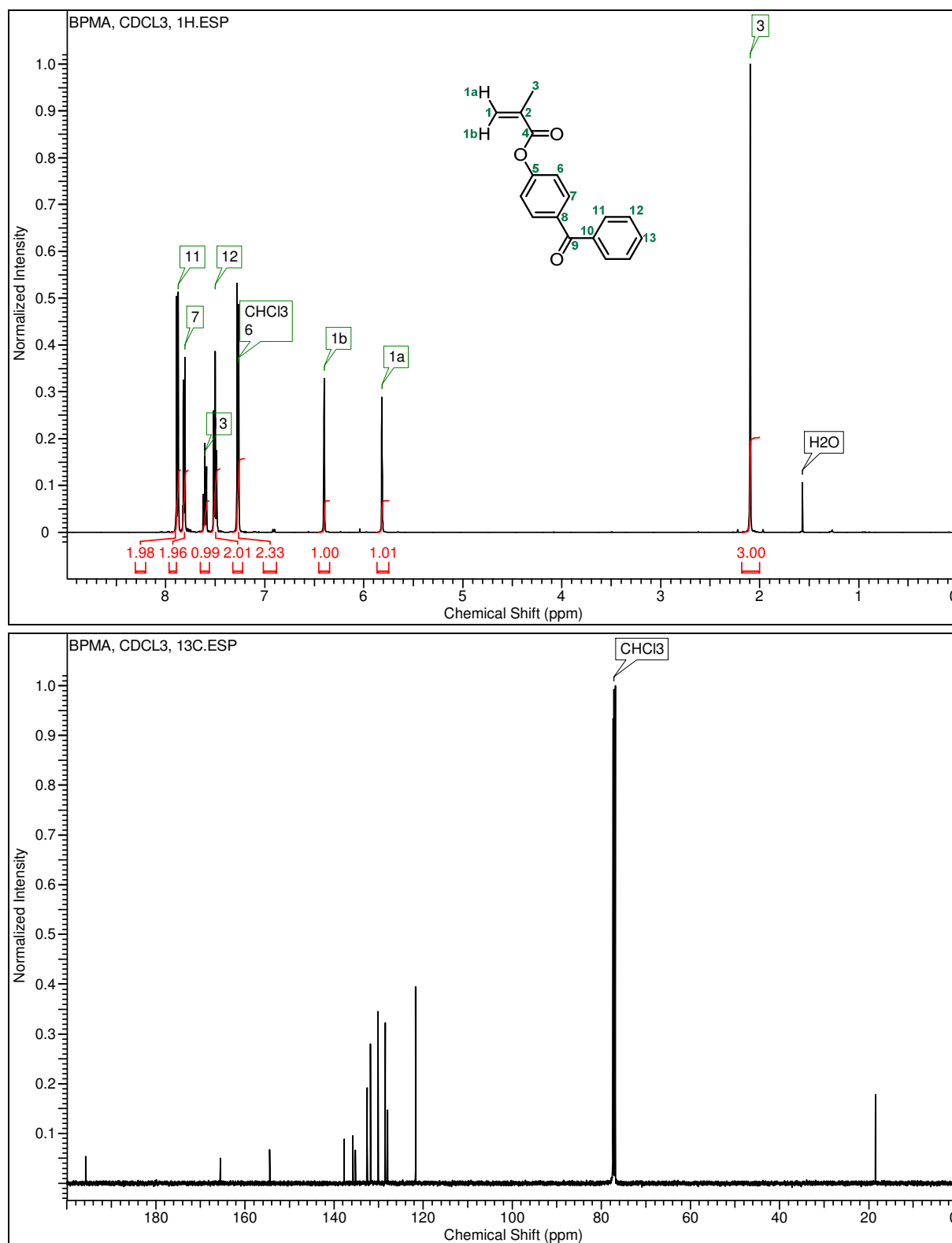
- [156] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman; *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512.
- [157] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg; *Organometallics* **2010**, 29, 2176.
- [158] D. Y. Kwok, A. W. Neumann; *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, 81, 167.
- [159] S. Nanjundan, C. Sreekuttan Unnithan, C. S. Jone Selvamalar, A. Penlidis; *React. Funct. Polym.* **2005**, 62, 11.
- [160] P. S. Vijayanand, C. Sreekuttan Unnithan, A. Penlidis, S. Nanjundan; *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **2005**, 42, 555.
- [161] V. Ladmiral, G. Mantovani, G. J. Clarkson, S. Cauet, J. L. Irwin, D. M. Haddleton; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4823.
- [162] R. Pötzsch, B. Voit; *Macromolecular Rapid Communication* **2012**, 33, 635.
- [163] M. Ungerank, B. Winkler, E. Eder, F. Stelzer; *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 3623.
- [164] J. Höpken, M. Möller, S. Boileau; *New Polym. Mat.* **1991**, 2, 339.
- [165] A. Scarpaci, C. Cabanetos, E. Blart, V. Montembault, L. Fontaine, V. Rodriguez, F. Odobel; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 5652.
- [166] F. Guangneng, H. Lixia, H. Xueguang; *J. Cryst. Growth* **2005**, 279, 489.
- [167] M. Niederberger, G. Garnweitner, N. Pinna, M. Antonietti; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9120.
- [168] L. Huang, Z. Jia, I. Kymissis, S. O'Brian; *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 554.
- [169] S.-J. Chang, W.-S. Liao, C.-J. Ciou, J.-T. Lee, C.-C. Li; *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 329, 300.
- [170] C.-C. Li, S.-J. Chang, J.-T. Lee, W.-S. Liao; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2010**, 361, 143.
- [171] D. Taroata, W.-J. Fischer, T. A. Cheema, G. Garnweitner, G. Schmid; *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2012**, 19, 298.
- [172] O. Fischer: *Semifluorierte Polymethacrylate: Synthese, Eigenschaften und Anwendungspotential*. Technische Universität Dresden, Dresden, Diplomarbeit **2009**.
- [173] A. Berndt: *Synthese und Charakterisierung semifluorierter Polymethacrylat-Copolymere*. Hochschule Lausitz (FH), Senftenberg, Praxissemesterarbeit **2010**.
- [174] M. Krupers, P.-J. Slangen, M. Möller; *Macromolecules* **1998**, 31, 2552.
- [175] L. de Moraes Schmittgens: *Darstellung und Eigenschaftsvergleich von statistischen Copolymeren aus semifluorierten Methacrylaten und Methylmethacrylat*. Technische Universität Dresden, Dresden, Masterarbeit **2011**.
- [176] D. R. S. Alvares, S. M. C. Menezes, E. F. Lucas; *Polym. Int.* **2004**, 53, 1639.
- [177] D. Quémener, M. Le Hellaye, C. Bissett, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, M. H. Stenzel; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 155.
- [178] Y. Zhang, H. He, C. Gao, J. Wu; *Langmuir* **2009**, 25, 5814.
- [179] <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/polymer-science/raft-polymerization.html#ref>, 29.02.2016.
- [180] A. Berndt, Hochschule Lausitz, Senftenberg, Bachelorarbeit **2011**.
- [181] E. Breitmaier, G. Jung: *"Organische Chemie - Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur"*. 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**, S. 476.
- [182] P. Hrdlovic, D. Bellus; *Chemické Zvesti* **1968**, 22, 508.
- [183] B. Berchtold: *Oberflächengebundene Polymernetzwerke zur Re-Endothelialisierung von porcinen Herzklappenbioprothesen*. Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg, Dissertation **2005**.
- [184] R. F. Roskamp: *Functional Hydrogels*. Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2009**.
- [185] H. Klauk: *"Organic Electronics: Materials, Manufacturing, and Applications"*. Wiley-VHC, Weinheim, **2006**, S. 163 ff.
- [186] E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt: *"Leitfaden der Polymercharakterisierung"*. Akademie-Verlag, Berlin, **1982**, S. 265 ff.
- [187] <https://www.sigmaaldrich.com/germany.html>, Sicherheitsdatenblätter, 07.04.2016.
- [188] J. D'Ans, E. Lax: *"Taschenbuch für Chemiker und Physiker: Band II - Organische Verbindungen"*. 4. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, **1983**, S. 2-10 ff.
- [189] A. Pingoud, C. Urbanke: *"Arbeitsmethoden der Biochemie"*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1997**, S. 96.
- [190] O. Jordan: *"Chemische Technologie der Lösungsmittel"*. Verlag von Julius Springer, Berlin, **1932**, S. 38.
- [191] J. H. Park, D. H. Yoo, C. S. Kim, H.-S. Yang, K. Moon, G.-J. Jung, E. D. Jeong, K. S. Hong; *Journal of the Korean Physical Society* **2006**, 49, 680.
- [192] S. Wada, H. Yasuno, T. Hoshina, S.-M. Nam, H. Kakemoto, T. Tsurumi; *Japanese Journal of Applied Physics* **2003**, 42, 6188.

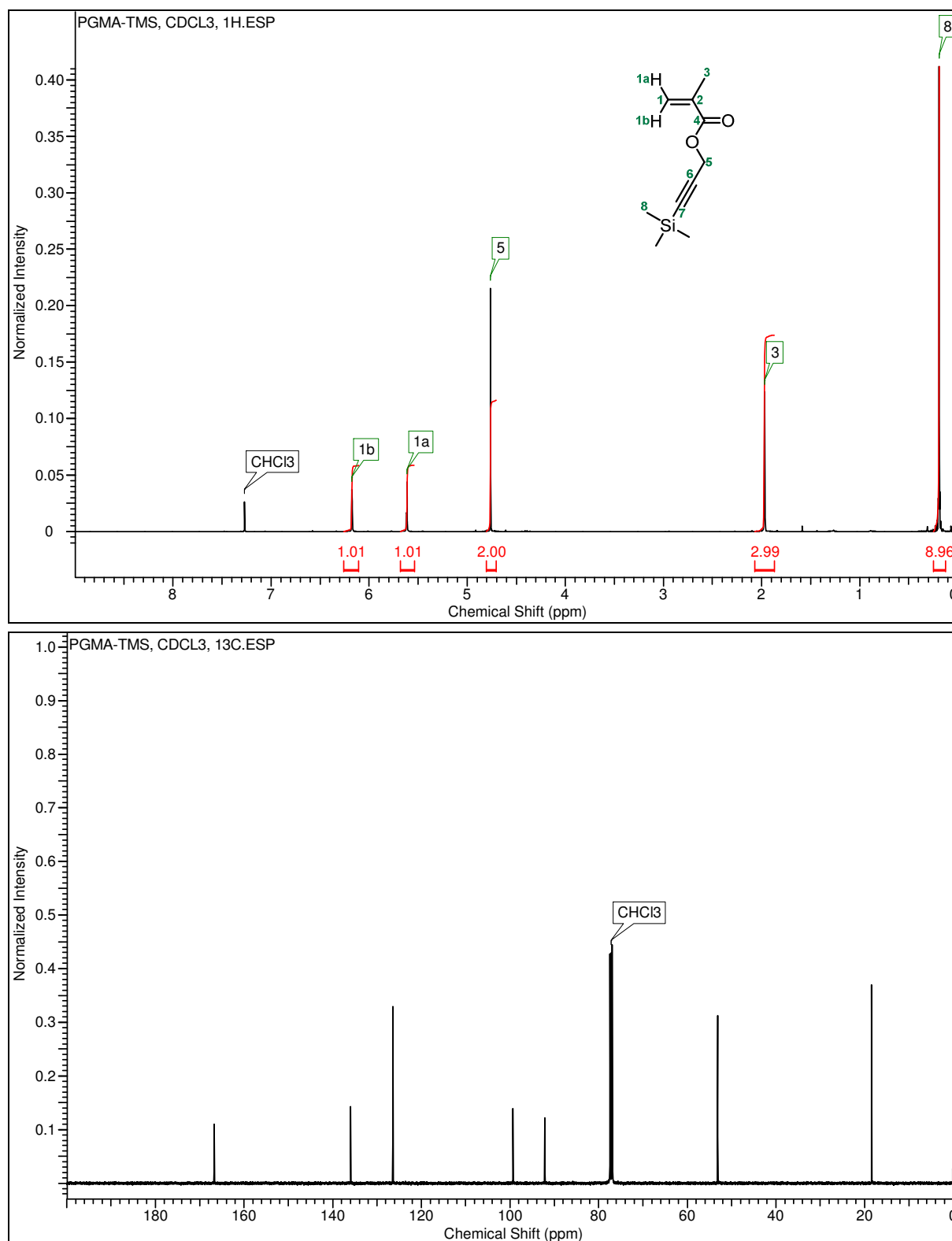
- [193] S. Wada, T. Hoshina, H. Yasuno, S.-M. Nam, H. Kakemoto, T. Tsurumi, M. Yashima; *Journal of the Korean Physical Society* **2005**, 46, 303.
- [194] G. Garnweitner: *Nonaqueous Synthesis of Transition-Metal Oxide Nanoparticles and Their Formation Mechanism*. Universität Potsdam, Potsdam, Dissertation **2005**.
- [195] M. Niederberger, N. Pinna: *"Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application"*. Springer, Heidelberg, London, New York, **2009**, S. 107-112.
- [196] S. A. Veldhuis, W. J. C. Vijsselaar, T. M. Stawski, J. E. ten Elshof; *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 13188.
- [197] I. Bilecka, M. Niederberger; *Electrochimika Acta* **2010**, 55, 7717.
- [198] R. A. Nyquist, R. O. Kagel: *"Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts (a 4-volume set) \_ Volume 4: Infrared Spectra of Inorganic Compounds"*. Elsevier, Academic Press Inc., San Diego u.w., **1971**, S. 10.
- [199] S. O'Brian, L. Brus, C. B. Murray; *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, 123, 12085.
- [200] S. Yoon, S. Baik, M. G. Kim, N. Shin, I. Kim; *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, 90, 311.
- [201] L. Huang, Z. Chen, J. D. Wilson, S. Banerjee, R. D. Robinson, I. P. Herman, R. Laibowitz, S. O'Brien; *J. Appl. Phys.* **2006**, 100, 034316.
- [202] H. P. Beck, W. Eiser, R. Haberkorn; *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, 21, 687.
- [203] B. R. L., D. E. Morse; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6564.
- [204] P. Kim, S. C. Jones, P. J. Hotchkiss, J. N. Haddock, B. Kippelen, S. R. Marder, J. W. Perry; *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1001.
- [205] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/467634?lang=de&region=DE>, 25.03.2016.
- [206] R. Schroeder, L. A. Majewski, M. Grell; *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1535.
- [207] S. Stein: *Synthese semifluorierter Thiophene als neue Monomere für konjugierte Polymere*. Technische Universität Dresden, Dresden, Masterarbeit **2014**.
- [208] D. Jehnichen, D. Pospiech, L. Häußler, P. Friedel, S. S. Funari, J. Tsui, F. Kremer; *Z. Kristallogr. Suppl.* **2007**, 26, 605.
- [209] D. Jehnichen, D. Pospiech, A. Janke, P. Friedel, L. Häußler, A. Gottwald, S. Kummer, W. Kollig, K. Grundke; *Mater. Sci. Forum* **2001**, 378-381, 378.
- [210] D. Pospiech, D. Jehnichen, L. Häußler, D. Voigt, K. Grundke, C. K. Ober, J. Körner, J. Wang; *Am. Chem. Soc., Polymer Preprints* **1998**, 39, 882.
- [211] M. Al-Hussein, A. Berndt, D. Jehnichen, L. Häußler, M. Stamm, D. Pospiech; *Colloid. Polym. Sci.* **20XX**, XX, submitted 2016 (unpublished).
- [212] P. Friedel, D. Pospiech, D. Jehnichen, J. Bergmann, C. K. Ober; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2000**, 38, 1617.
- [213] C. Merage, A. Marigo, C. Carbuligo, A. Fichera, A. Martorana, R. Zannetti; *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 1425.
- [214] D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. V.: *"Handbook of Liquid Crystals: Low Molecular Weight Liquid Crystals I; Vol. 2A"*. Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 3 ff.
- [215] H.-D. Dörfler: *"Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme"*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **2002**, S. 412.
- [216] M. A. Qaddoura, K. D. Belfield; *International Journal of Molecular Sciences* **2009**, 10, 4772.
- [217] K. Grundke: *"Wetting, Spreading and Penetration"*, *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, Kapitel 7 (Volume 2), John Wiley and Sons, New York, Weinheim, Queensland, u.w., **2001**, S. 119-142.
- [218] S. Lahooti, O. I. del Rio, P. Cheng, A. W. Neumann: *"Axisymmetric drop shape analysis (ADSA)"*, *Applied Surface Thermodynamics*, Kapitel 10, Marcel Dekker, New York, **1996**, S. 441-507.
- [219] M. Hoorfar, A. W. Neumann: *"Axisymmetric drop shape analysis (ADSA)"*, *Applied Surface Thermodynamics*, Kapitel 3, CRC Press, New York, **2010**, S. 107-174.
- [220] K. Koch, B. Bhushan, W. Barthlott; *Soft Matter* **2008**, 4, 1943.
- [221] D. Pospiech, D. Jehnichen, A. Gottwald, L. Häußler, W. Kollig, K. Grundke, A. Janke, S. Schmidt, C. Werner; *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions* **2003**, 86, 43.
- [222] S. E. M. Selke, J. D. Culter, R. J. Hernandez: *"Plastics Packaging – Properties, Processing, Applications and Regulations"*. Carl Hanser Verlag, München, **2004**, S. 39.
- [223] <http://www.agc.com/kagaku/shinsei/cytop/en/surface.html>, AGC Chemicals, ASAHI GLASS CO., LTD., 13.04.2016.
- [224] <http://www.agc.com/kagaku/shinsei/cytop/en/electric.html>, AGC Chemicals, ASAHI GLASS CO., LTD., 13.04.2016.

- [225] K. Sharma, V. V. Varadan, V. K. Varadan; *Smart Mater. Struct.* **2003**, 12, 749.
- [226] G. Lu, H. Usta, C. Risko, L. Wang, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7670.
- [227] J. Zhou, F. Zhang, L. Lan, S. Wen, J. Peng; *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 253507.
- [228] G. Duan, C. Zhang, A. Li, X. Yang, L. Lu, X. Wang; *Nanoscale Research Letters* **2008**, 3, 118.
- [229] P. J. Flory; *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 660.
- [230] P. J. Flory; *J. Chem. Phys.* **1942**, 10, 51.
- [231] M. L. Huggins; *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 440.
- [232] M. L. Huggins; *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 1712.
- [233] J. Hildebrand, R. L. Scott: *"The Solubility of Nonelectrolytes"*. 3. Auflage, New York, Reinhold, **1950**.
- [234] J. Hildebrand, R. L. Scott: *"Regular Solutions"*. 1. Auflage, Prentice-Hall, New Jersey, **1962**.
- [235] R. F. Fedors; *Polym. Eng. Sci.* **1974**, 14, 147.
- [236] R. L. Scott, M. Magat; *Journal of Polymer Science* **1949**, 4, 555.
- [237] R. F. Blanks, J. M. Prausnitz; *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* **1964**, 3, 1.
- [238] J. R. Fried: *"Polymer Science and Technology"*. 2. Auflage, Prentice Hall, New Jersey, **2003**, S. 117.
- [239] C. M. Hansen: *"Hansen Solubility Parameters - A User's Handbook"*. 2. Auflage, CRC Press, Boca Raton, **2007**, S. 28.
- [240] D. Pospiech: *"Influencing the Interface in Polymer Blends by Compatibilization with Block Copolymers"*, *Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Applications*, Kapitel 14, Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**, S. 275-298.
- [241] G. V. Schulz, D. H.; *Zeitschrift für Elektrochemie* **1952**, 56, 248.
- [242] R. Kirste, G. V. Schulz; *Z. Phys. Chem.* **1961**, 27, 301.

## Anhang

## NMR-Spektren der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen

Abbildung A1: <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von 4-Benzoylphenylmethacrylat in CDCl<sub>3</sub>.

Abbildung A2: <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von 3-(Trimethylsilyl)propargylmethacrylat in CDCl<sub>3</sub>.

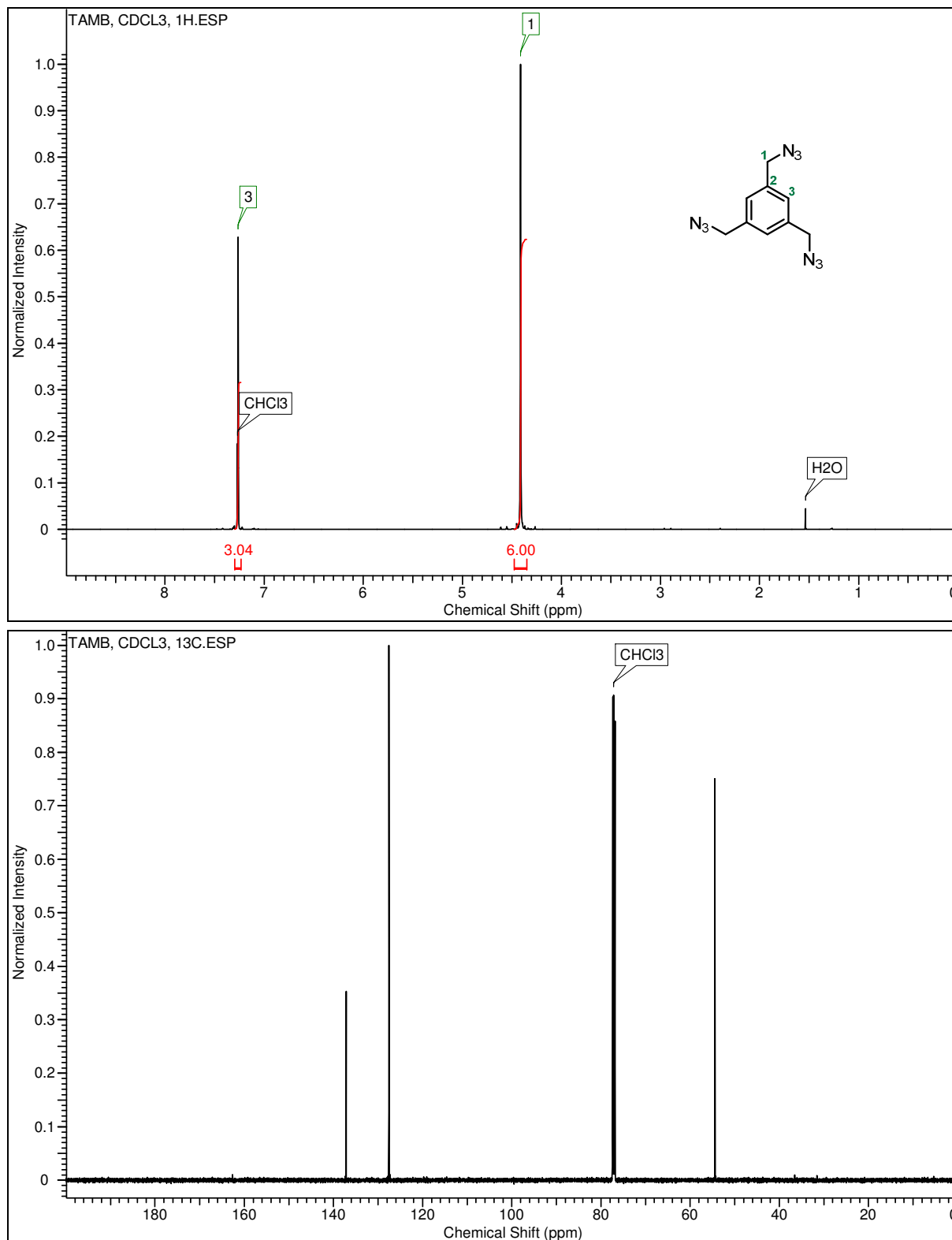
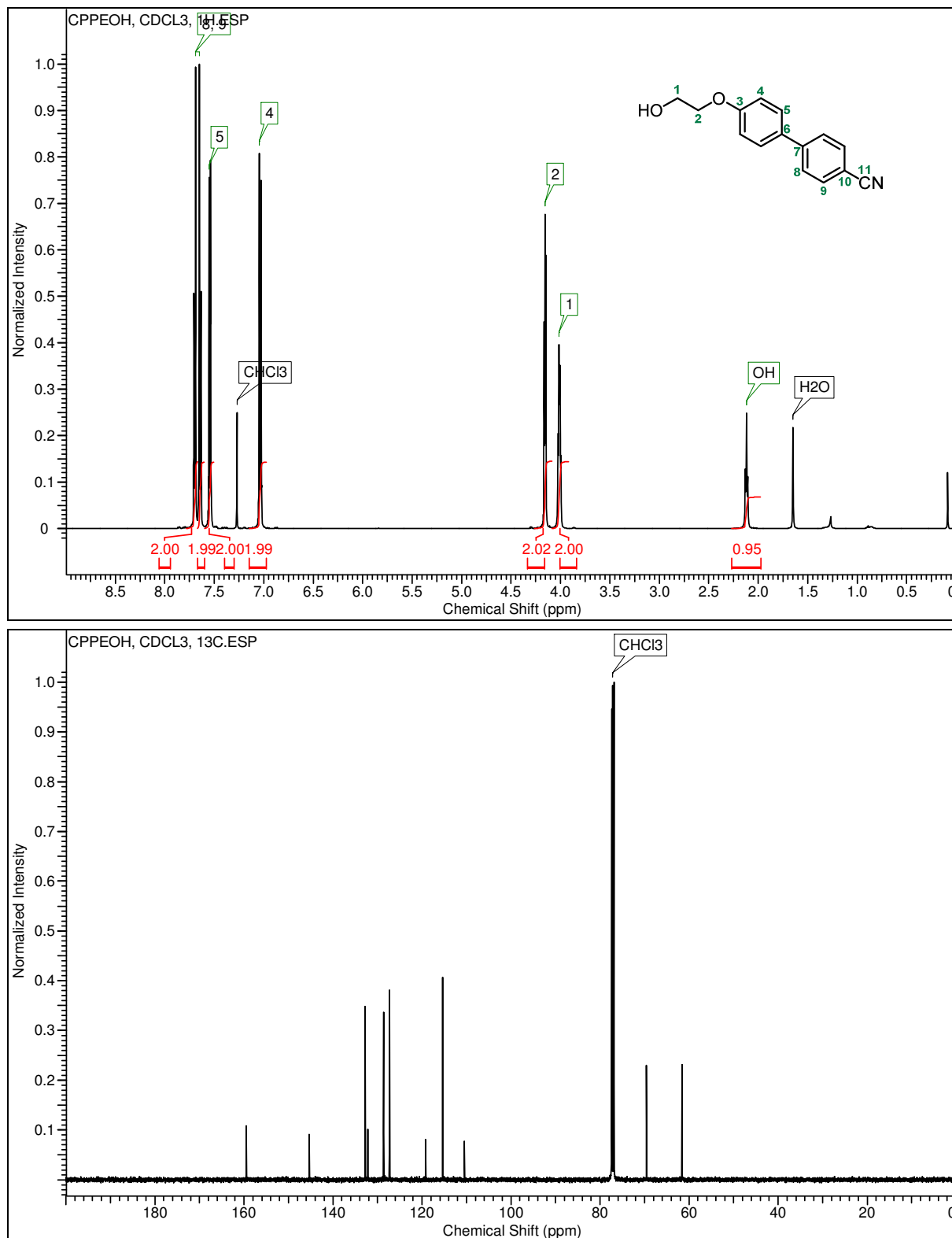
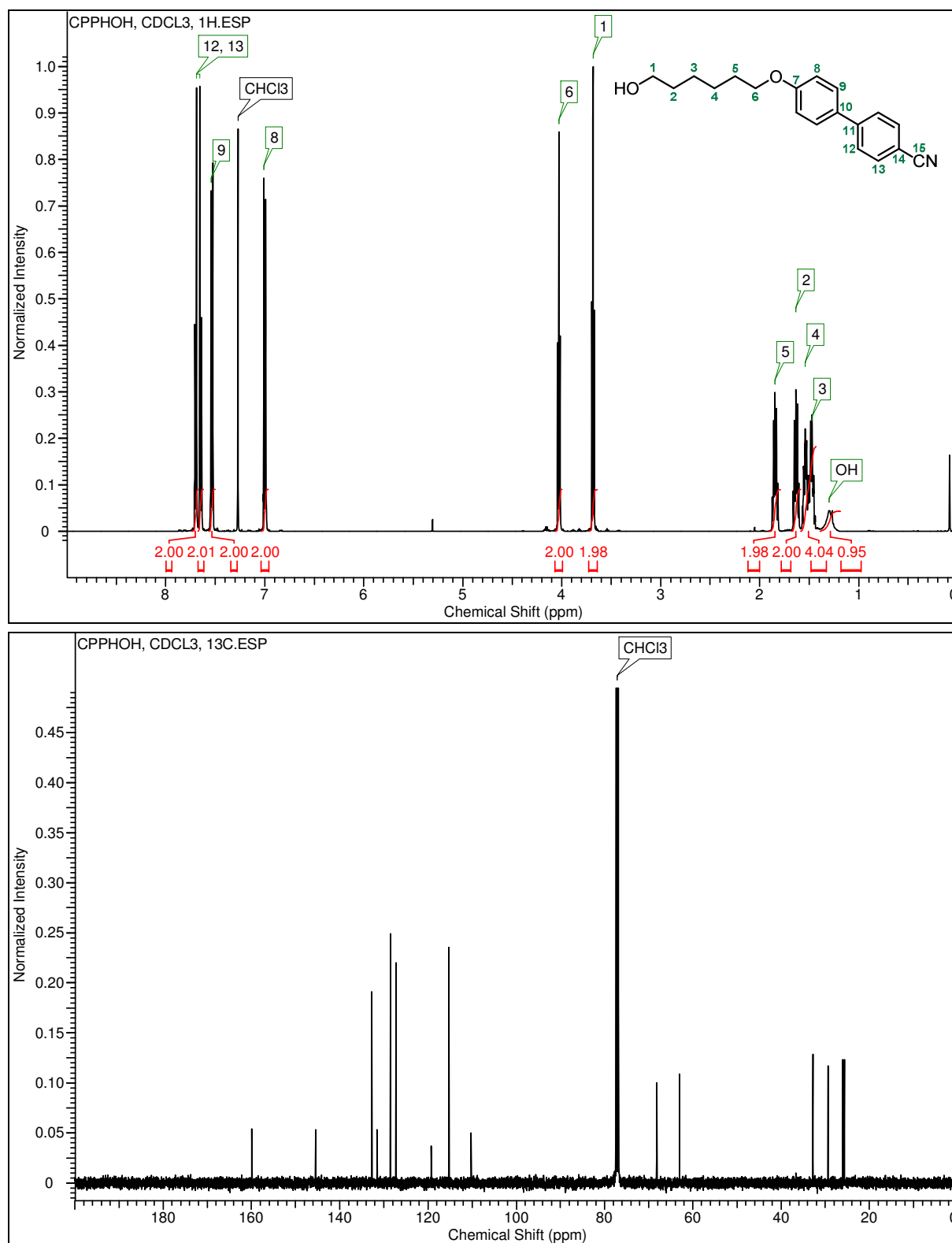
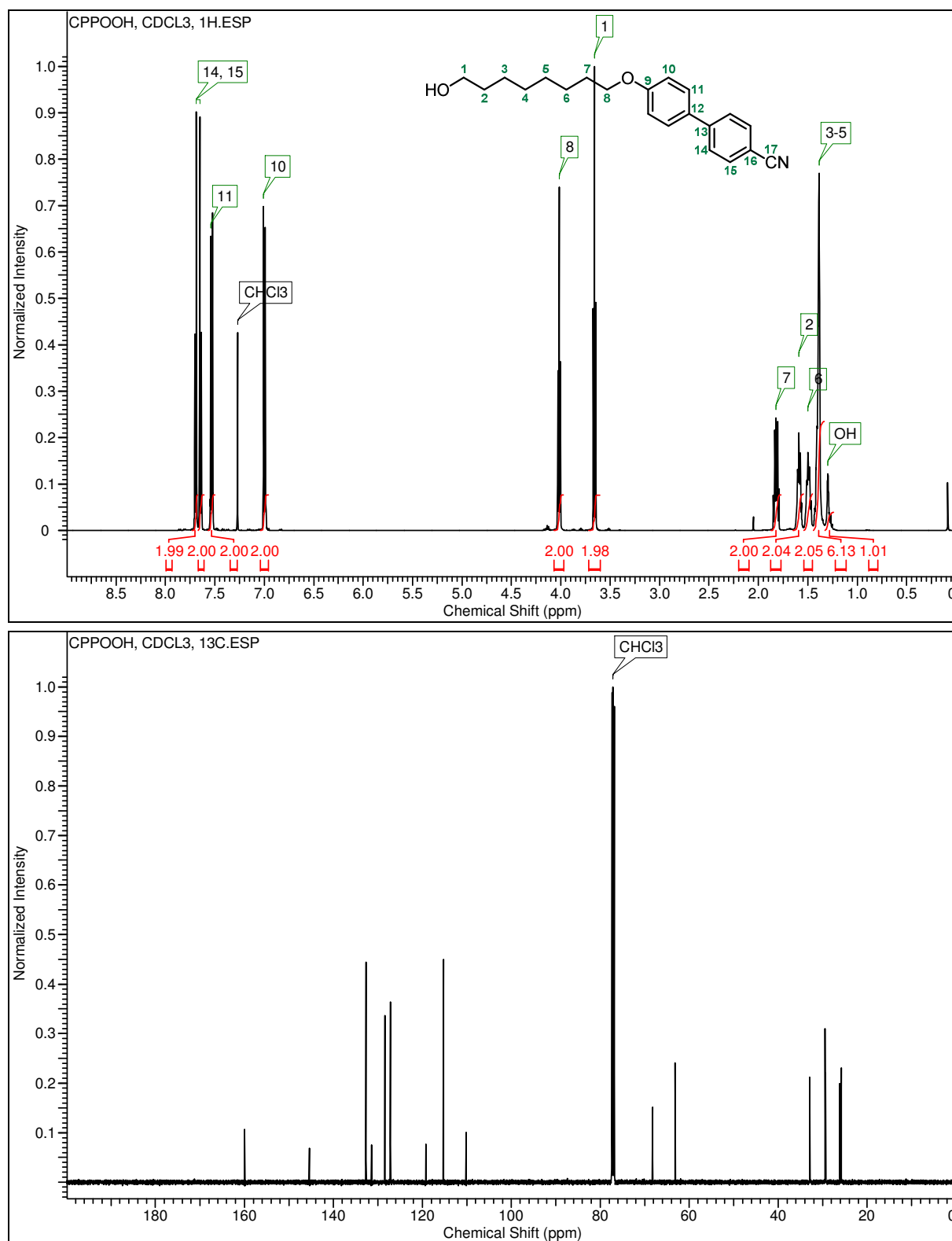


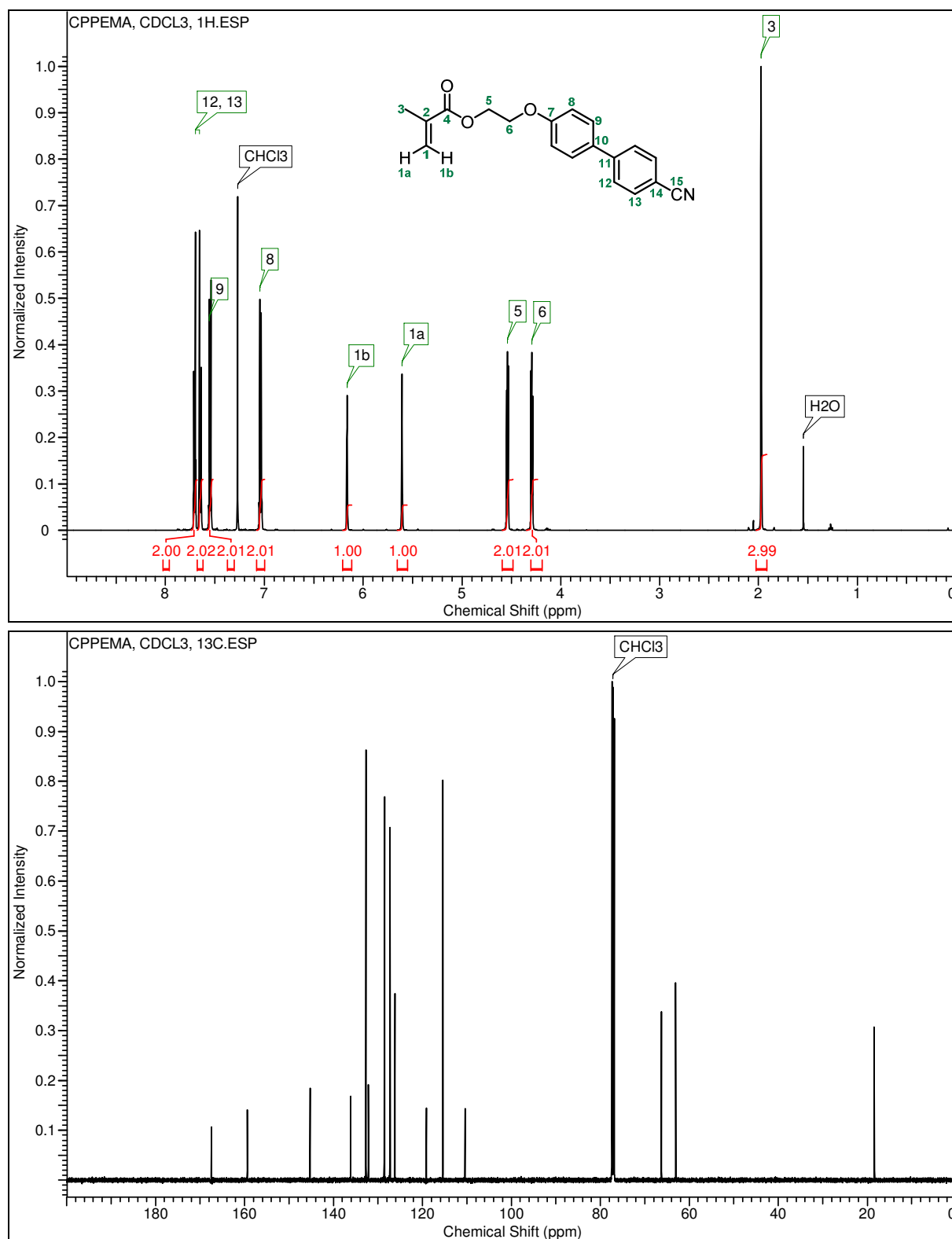
Abbildung A3: <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von 1,3,5-Tris(azidomethyl)benzen in CDCl<sub>3</sub>.

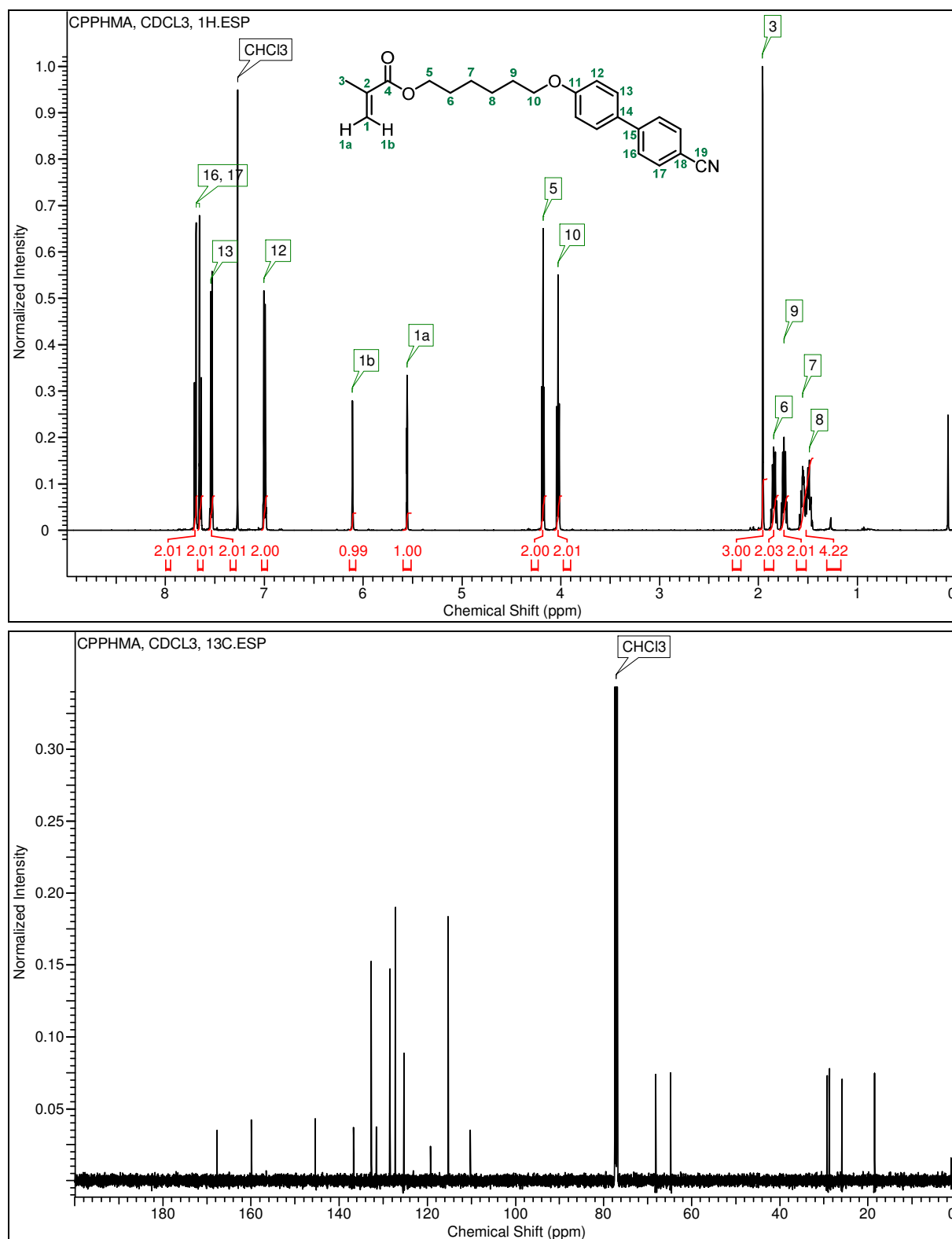
Abbildung A4: <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von 2-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]ethanol in CDCl<sub>3</sub>.

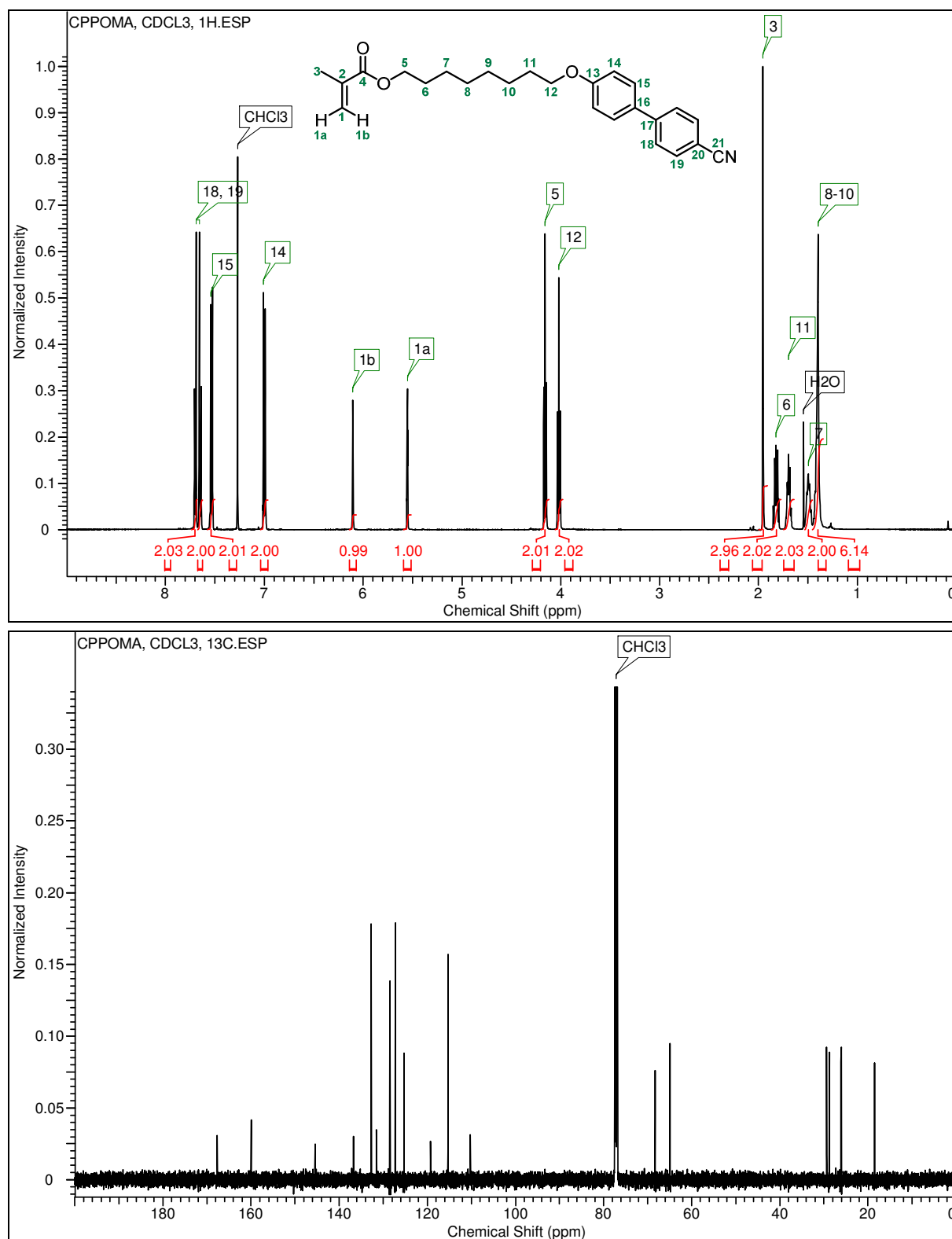
Abbildung A5: <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylalcohol in CDCl<sub>3</sub>.

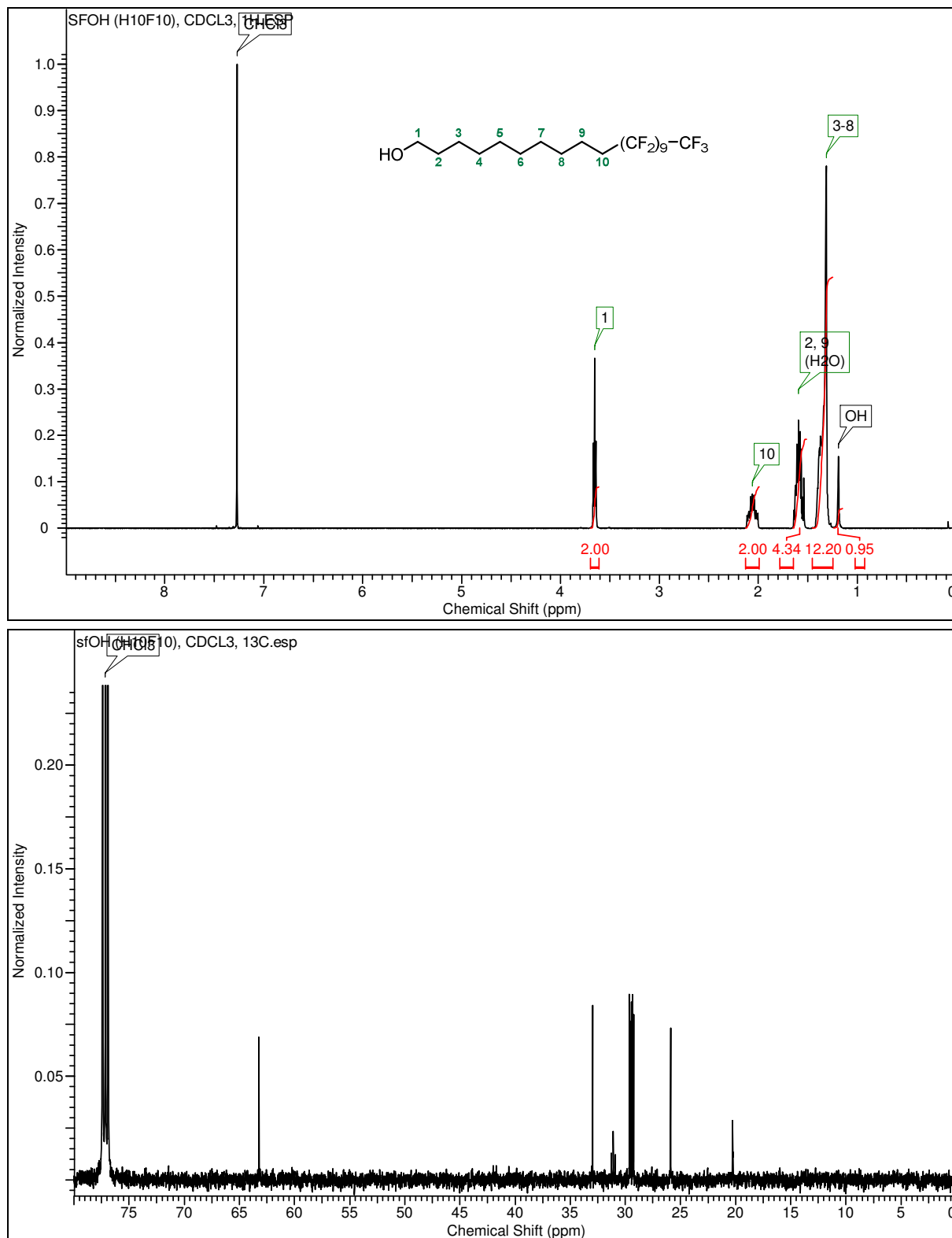


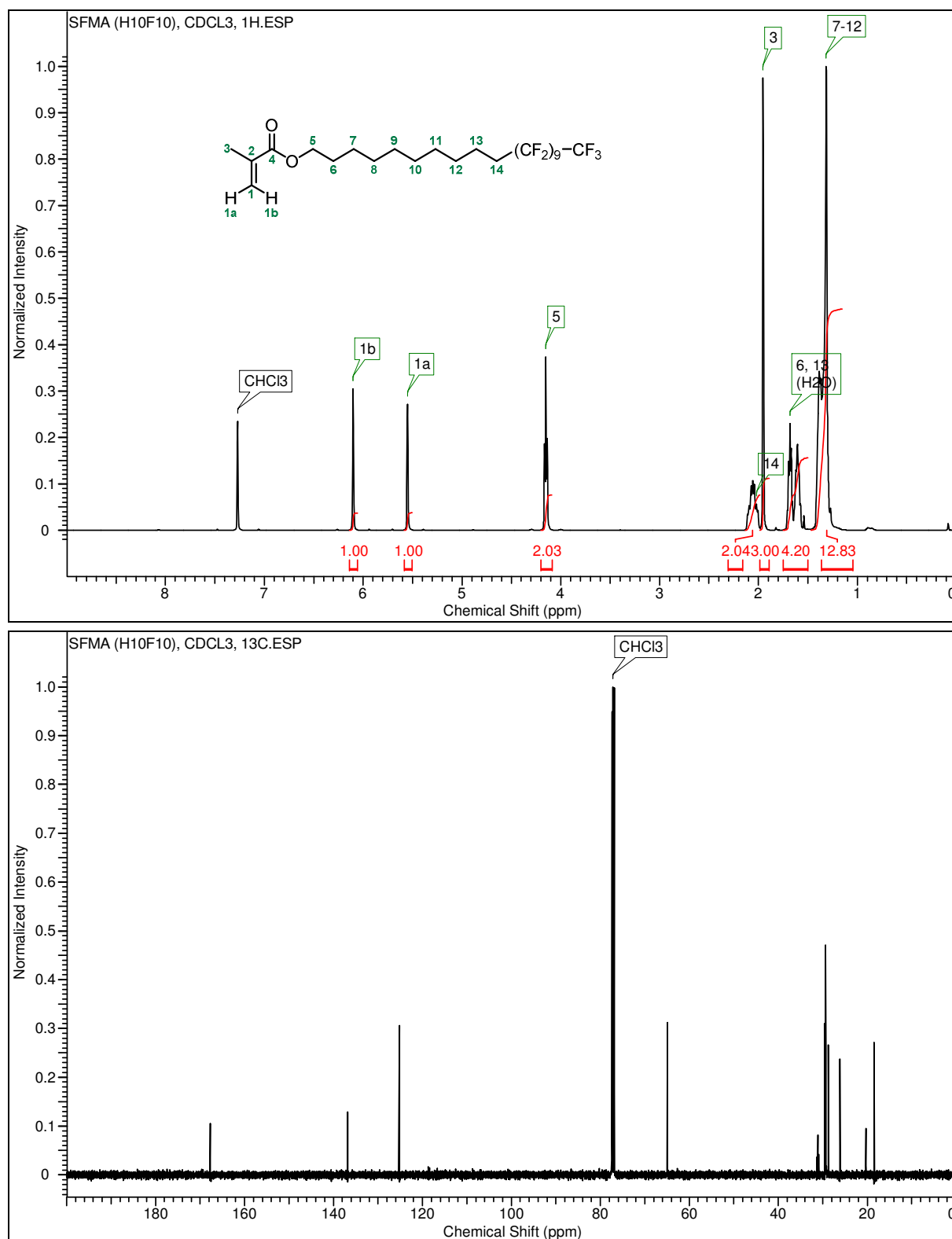
Abbildung A6: <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von 8-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]octylalcohol in CDCl<sub>3</sub>.

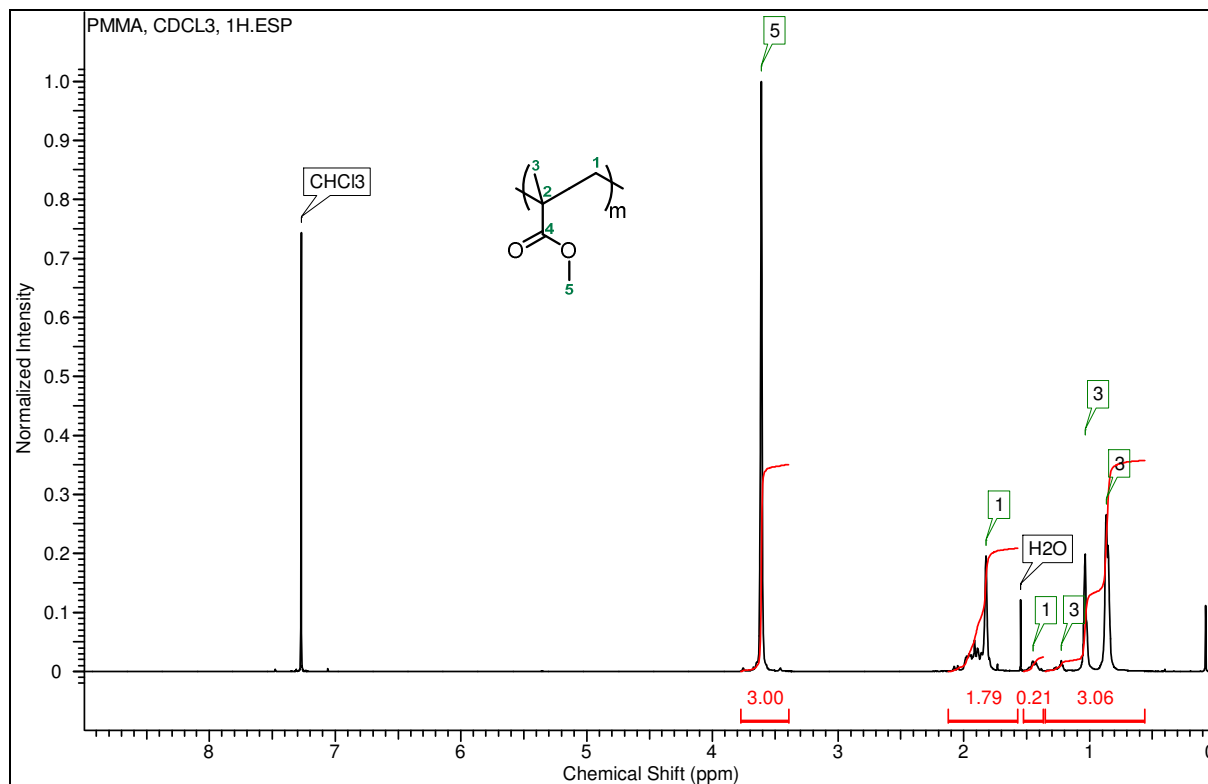
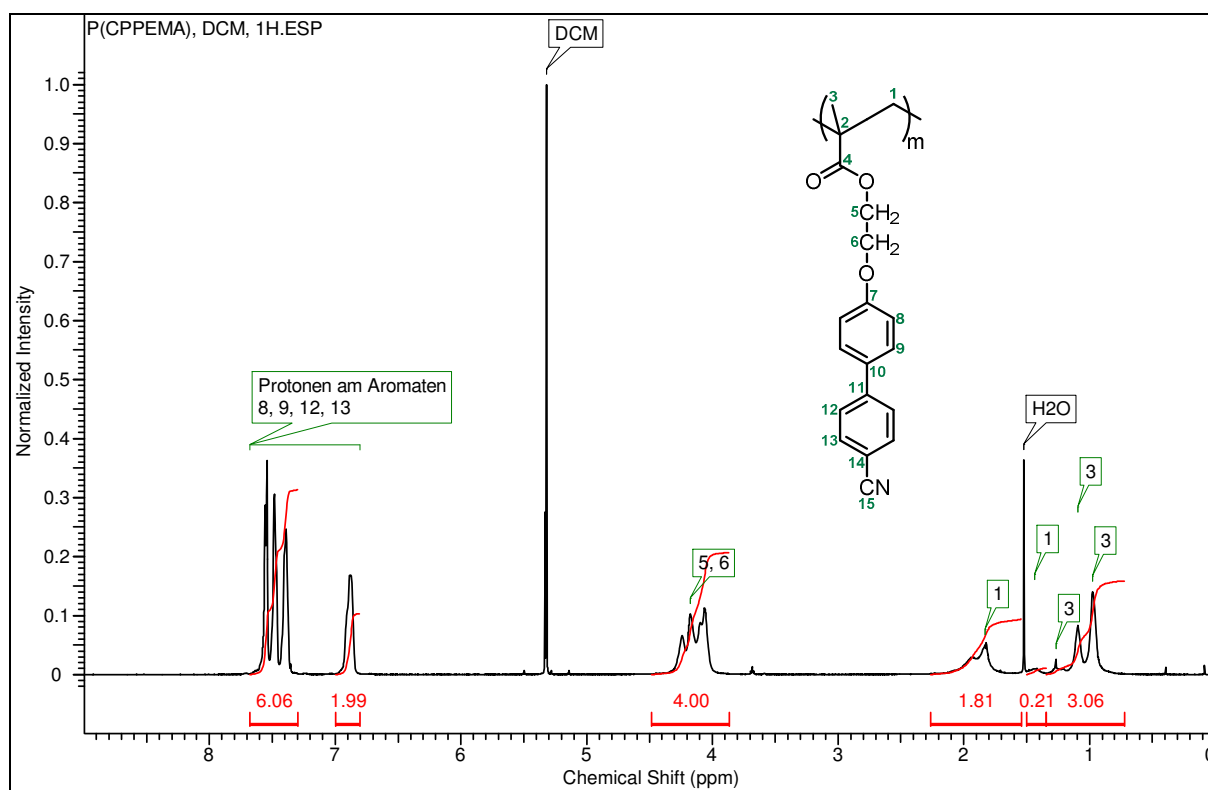
Abbildung A7: <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von 2-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]ethylmethacrylat in CDCl<sub>3</sub>.

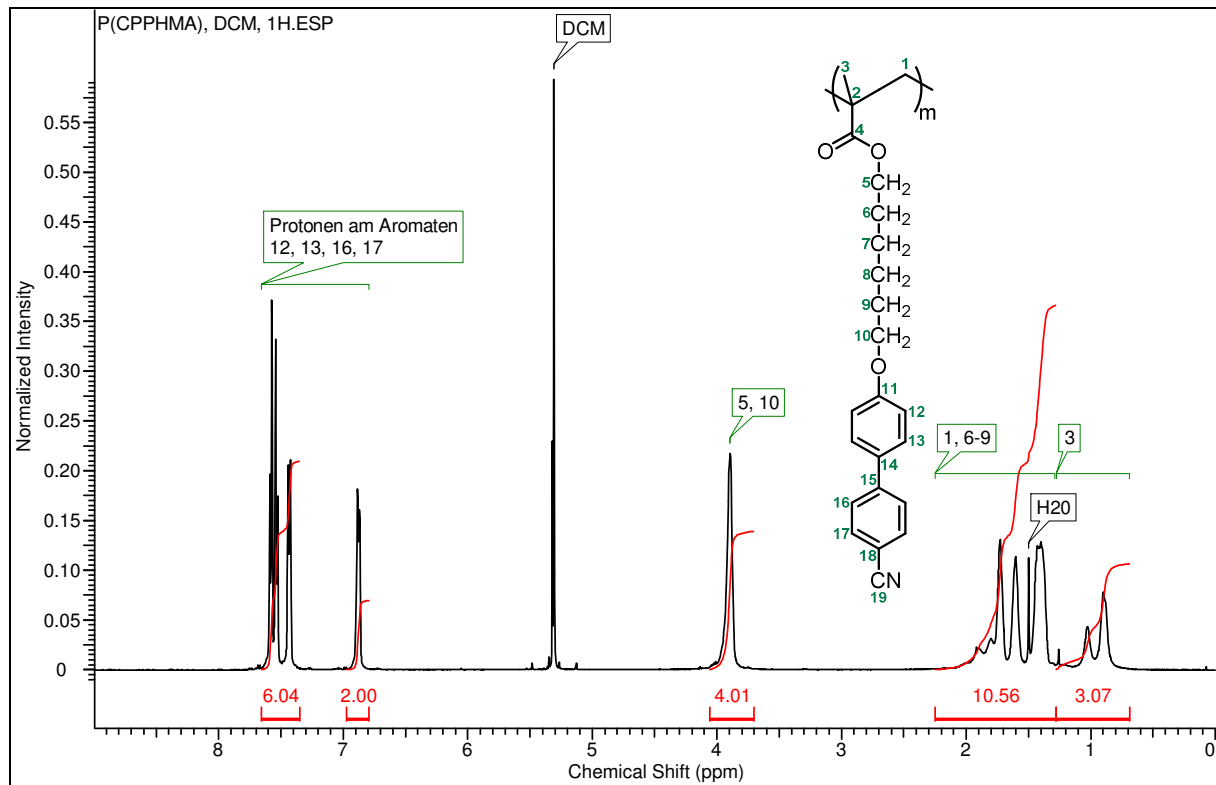
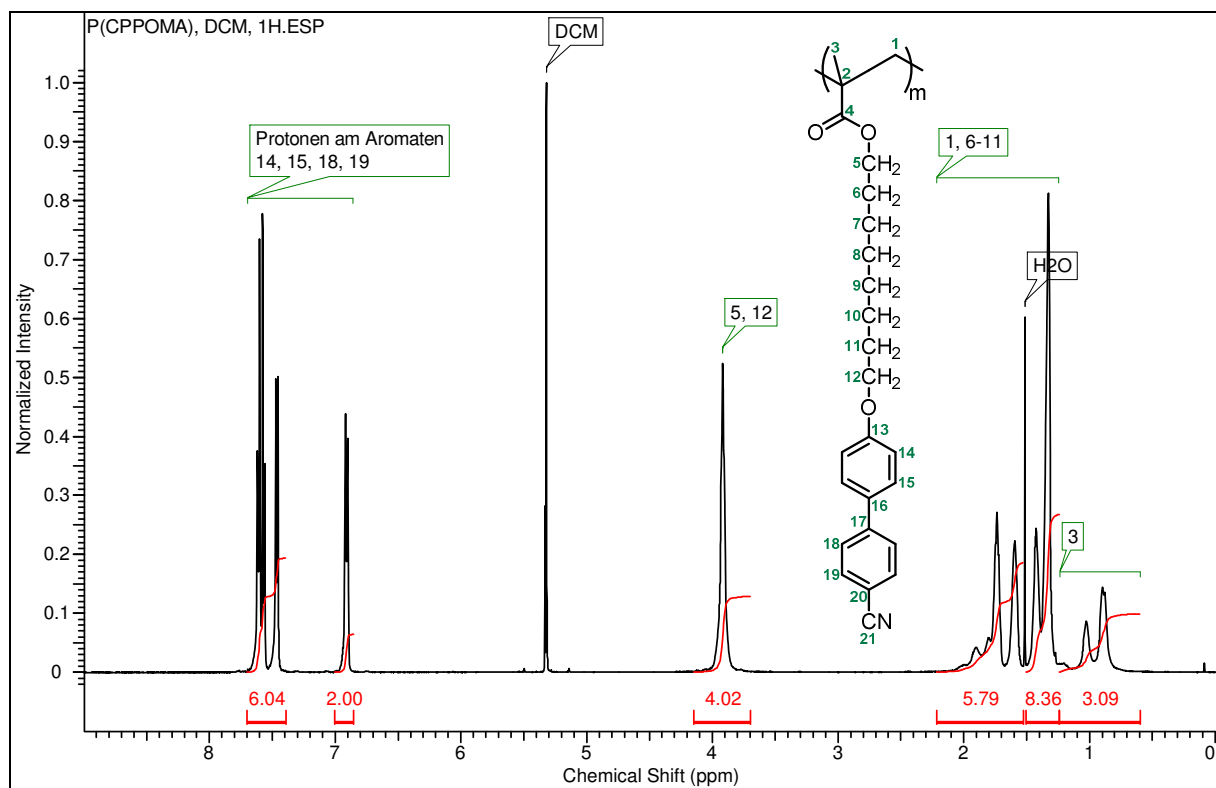
Abbildung A8: <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von 6-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]hexylmethacrylat in CDCl<sub>3</sub>.

Abbildung A9: <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von 8-[4-(4'-Cyanophenyl)phenoxy]octylmethacrylat in CDCl<sub>3</sub>.

Abbildung A10: <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren des semifluorierten Alkohols sfOH-H10F10 in CDCl<sub>3</sub>.

Abbildung A11: <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren des semifluorierten Methacrylates sfMA-H10F10 in CDCl<sub>3</sub>.

Abbildung A12: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von PMMA in CDCl<sub>3</sub>.Abbildung A13: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von P(CPPEMA) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Abbildung A14: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von P(CPPHMA) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.Abbildung A15: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von P(CPPOMA) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



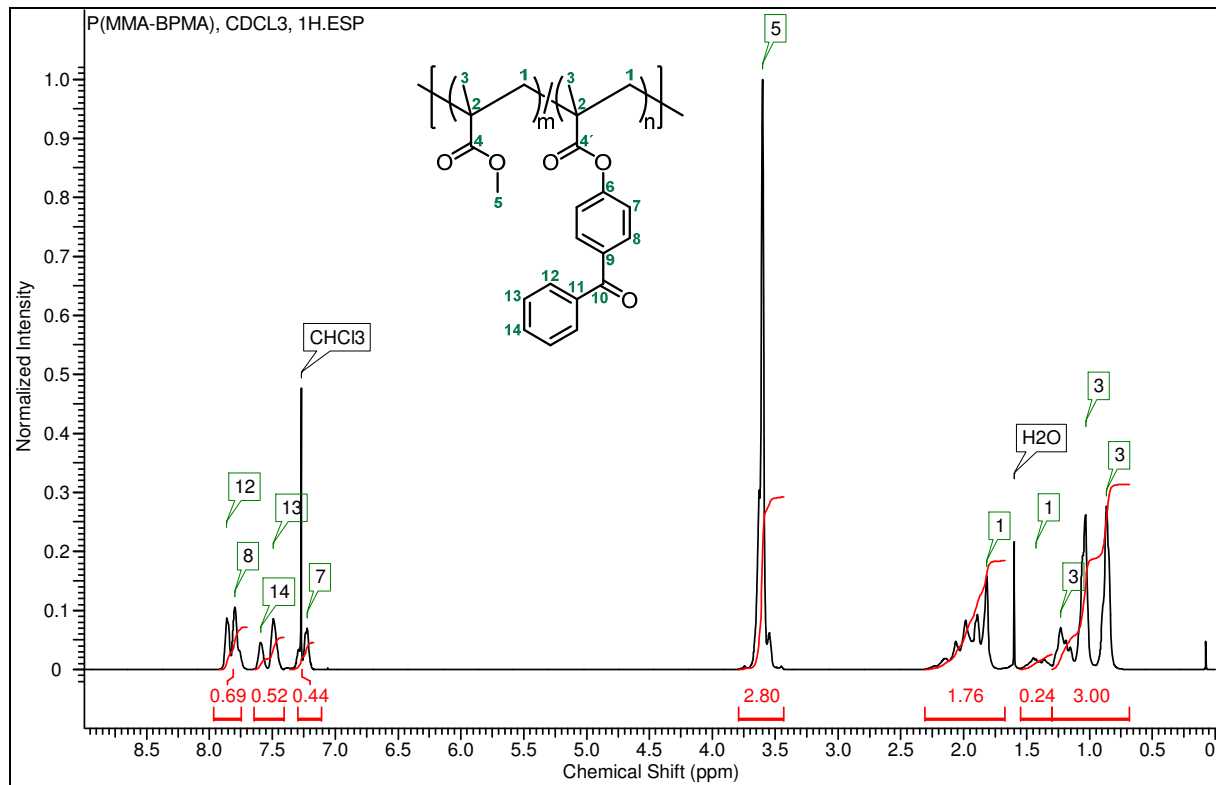


Abbildung A16: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) in CDCl<sub>3</sub>.

Stoffmengenanteile x in mol%:

$$x_{\text{MMA}} = m = \frac{\frac{I_5}{3}}{\frac{I_5}{3} + \frac{I_{13+14}}{3}} \quad x_{\text{BPMA}} = n = \frac{\frac{I_{13+14}}{3}}{\frac{I_5}{3} + \frac{I_{13+14}}{3}}$$

$$x_{\text{MMA}} = m = \frac{\frac{2.80}{3}}{\frac{2.80}{3} + \frac{0.52}{3}} \quad x_{\text{BPMA}} = n = \frac{\frac{0.52}{3}}{\frac{2.80}{3} + \frac{0.52}{3}}$$

$$\underline{\underline{x_{\text{MMA}} = m = 0.84}} \quad \underline{\underline{x_{\text{BPMA}} = n = 0.16}}$$

Die Zusammensetzung des Copolymers P(MMA<sub>m</sub>/BPMA<sub>n</sub>) (AB94) liegt bei:

MMA:BPMA = 84:16 mol% → P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>)

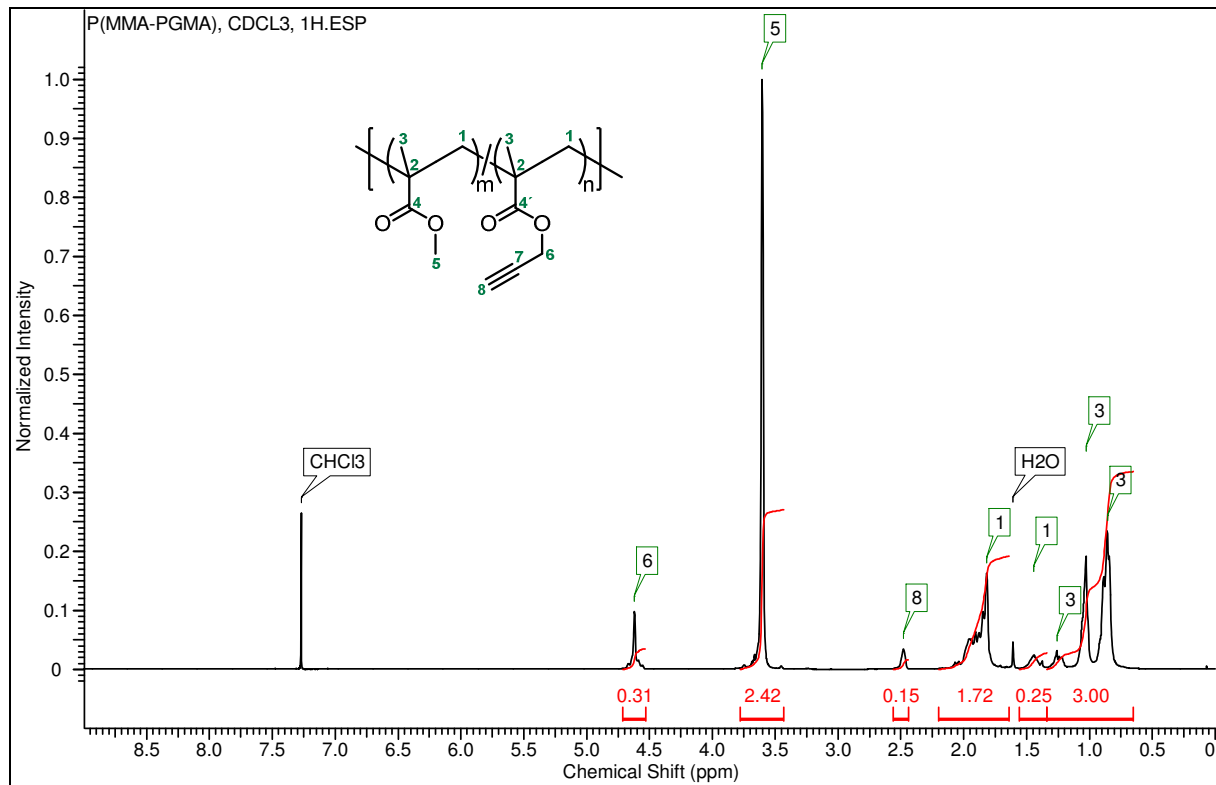


Abbildung A17:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{P}(\text{MMA}_{84}/\text{PgMA}_{16})$  in  $\text{CDCl}_3$ .

Stoffmengenanteile  $x$  in mol%:

$$x_{\text{MMA}} = m = \frac{\frac{I_5}{3}}{\frac{I_5}{3} + \frac{I_6}{2}}$$

$$x_{\text{PgMA}} = n = \frac{\frac{I_6}{2}}{\frac{I_5}{3} + \frac{I_6}{2}}$$

$$x_{\text{MMA}} = m = \frac{\frac{2.42}{3}}{\frac{2.42}{3} + \frac{0.31}{2}}$$

$$x_{\text{PgMA}} = n = \frac{\frac{0.31}{2}}{\frac{2.42}{3} + \frac{0.31}{2}}$$

$$\underline{\underline{x_{\text{MMA}} = m = 0.84}}$$

$$\underline{\underline{x_{\text{PgMA}} = n = 0.16}}$$

Die Zusammensetzung des Copolymers  $\text{P}(\text{MMA}_m/\text{PgMA}_n)$  (AB92) liegt bei:

$\text{MMA}:\text{PgMA} = 84:16 \text{ mol\%} \rightarrow \text{P}(\text{MMA}_{84}/\text{PgMA}_{16})$

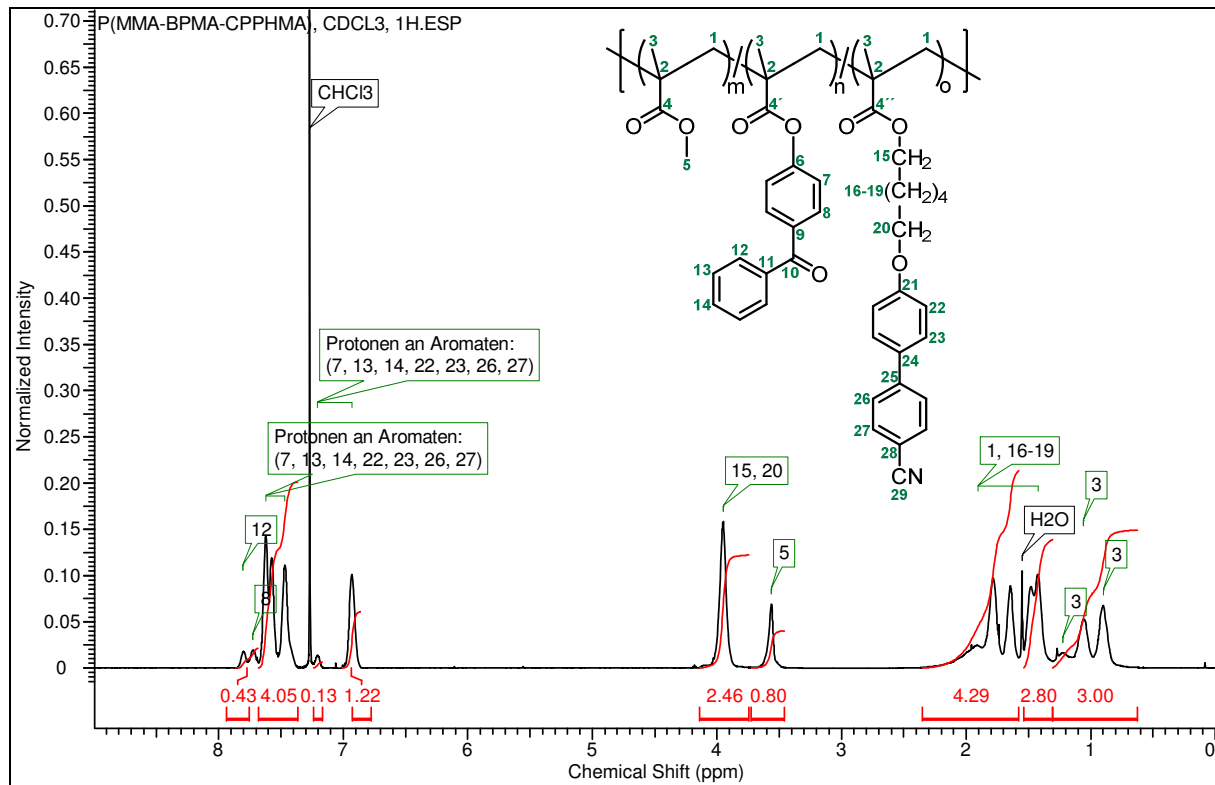


Abbildung A18: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von P(MMA<sub>27</sub>/BPMA<sub>11</sub>/CPHMA<sub>62</sub>) in CDCl<sub>3</sub>.

Stoffmengenanteile  $x$  in mol%:

$$x_{\text{MMA}} = m = \frac{\frac{I_5}{3}}{\frac{I_5}{3} + \frac{I_{8+12}}{4} + \frac{I_{15,20}}{4}} \quad x_{\text{BPMA}} = n = \frac{\frac{I_{8+12}}{4}}{\frac{I_5}{3} + \frac{I_{8+12}}{4} + \frac{I_{15,20}}{4}} \quad x_{\text{CPHMA}} = o = \frac{\frac{I_{15,20}}{4}}{\frac{I_5}{3} + \frac{I_{8+12}}{4} + \frac{I_{15,20}}{4}}$$

$$x_{\text{MMA}} = m = \frac{\frac{0.80}{3}}{\frac{0.80}{3} + \frac{0.43}{4} + \frac{2.46}{4}} \quad x_{\text{BPMA}} = n = \frac{\frac{0.43}{4}}{\frac{0.80}{3} + \frac{0.43}{4} + \frac{2.46}{4}} \quad x_{\text{CPHMA}} = o = \frac{\frac{2.46}{4}}{\frac{0.80}{3} + \frac{0.43}{4} + \frac{2.46}{4}}$$

$$\underline{\underline{x_{\text{MMA}} = m = 0.27}}$$

$$\underline{\underline{x_{\text{BPMA}} = n = 0.11}}$$

$$\underline{\underline{x_{\text{CPHMA}} = o = 0.62}}$$

Die Zusammensetzung des Copolymers P(MMA<sub>m</sub>/BPMA<sub>n</sub>/CPHMA<sub>o</sub>) (AB40) liegt bei:

MMA:BPMA:CPHMA = 27:11:62 mol% → P(MMA<sub>27</sub>/BPMA<sub>11</sub>/CPHMA<sub>62</sub>)

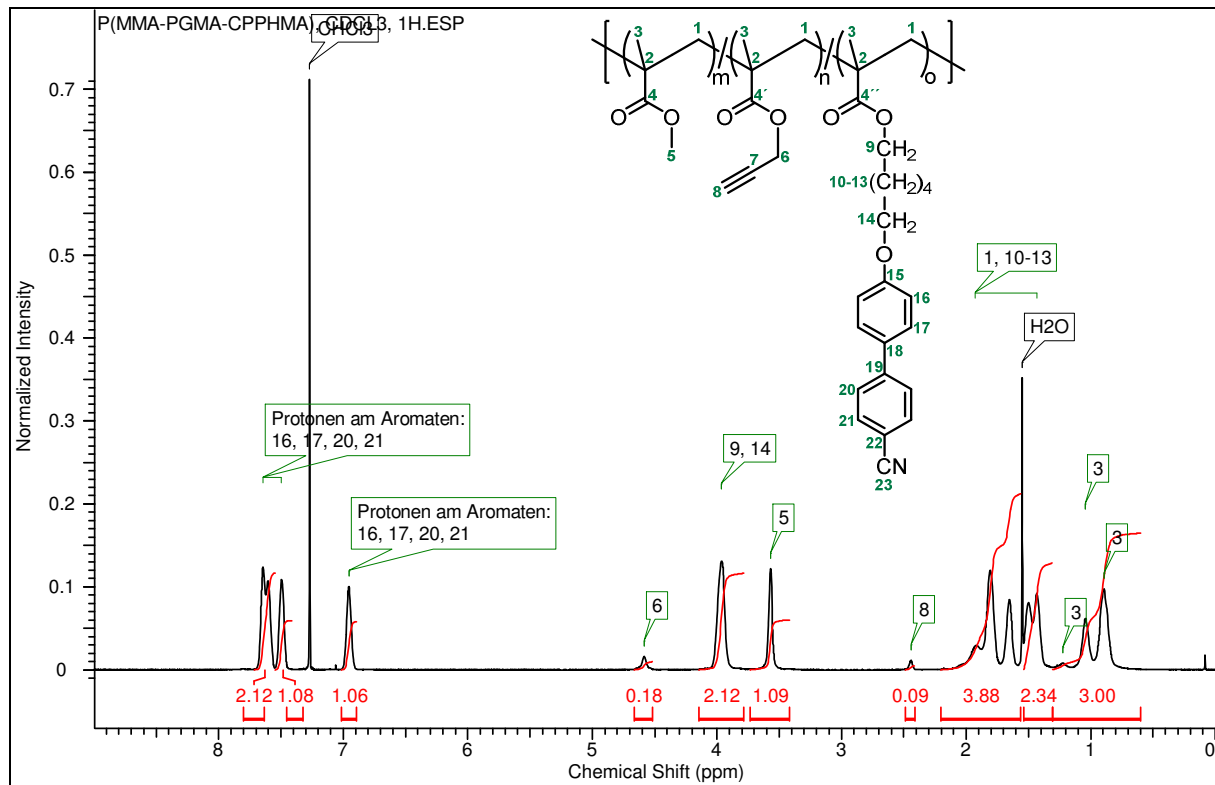


Abbildung A19:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{P}(\text{MMA}_{37}/\text{PgMA}_9/\text{CPHMA}_{54})$  in  $\text{CDCl}_3$ .

Stoffmengenanteile  $x$  in mol%:

$$\begin{aligned}
 x_{\text{MMA}} = m &= \frac{\frac{I_5}{3}}{\frac{I_5}{3} + \frac{I_6}{2} + \frac{I_{9,14}}{4}} & x_{\text{PgMA}} = n &= \frac{\frac{I_6}{2}}{\frac{I_5}{3} + \frac{I_6}{2} + \frac{I_{9,14}}{4}} & x_{\text{CPHMA}} = o &= \frac{\frac{I_{9,14}}{4}}{\frac{I_5}{3} + \frac{I_6}{2} + \frac{I_{9,14}}{4}} \\
 x_{\text{MMA}} = m &= \frac{\frac{1.09}{3}}{\frac{1.09}{3} + \frac{0.18}{2} + \frac{2.12}{4}} & x_{\text{PgMA}} = n &= \frac{\frac{0.18}{2}}{\frac{1.09}{3} + \frac{0.18}{2} + \frac{2.12}{4}} & x_{\text{CPHMA}} = o &= \frac{\frac{2.12}{4}}{\frac{1.09}{3} + \frac{0.18}{2} + \frac{2.12}{4}} \\
 \underline{\underline{x_{\text{MMA}} = m = 0.37}} & & \underline{\underline{x_{\text{PgMA}} = n = 0.09}} & & \underline{\underline{x_{\text{CPHMA}} = o = 0.54}} &
 \end{aligned}$$

Die Zusammensetzung des Copolymers  $\text{P}(\text{MMA}_m/\text{PgMA}_n/\text{CPHMA}_o)$  (AB23) liegt bei:

$\text{MMA}:\text{PgMA}:\text{CPHMA} = 37:9:54 \text{ mol\%} \rightarrow \text{P}(\text{MMA}_{37}/\text{PgMA}_9/\text{CPHMA}_{54})$

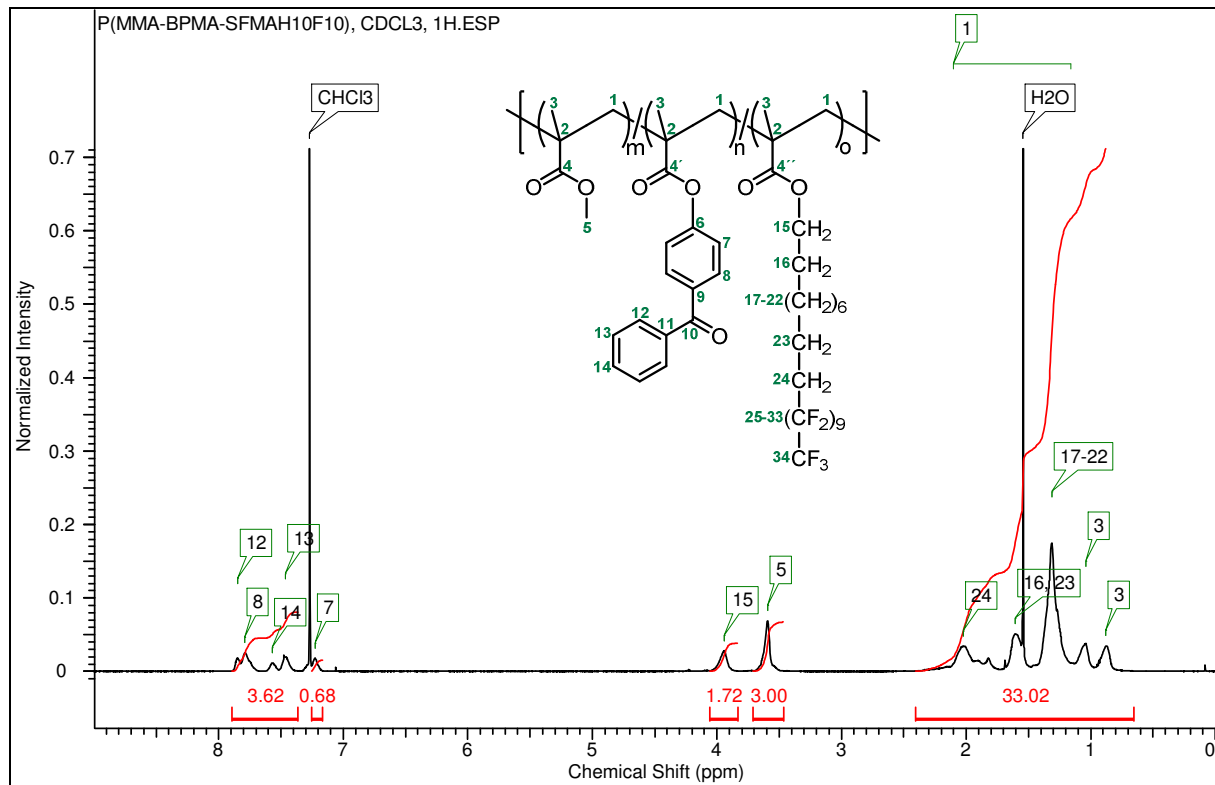


Abbildung A20:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{P}(\text{MMA}_{42}/\text{BPMA}_{22}/\text{sfMA}_{36})$  in  $\text{CDCl}_3$ .

Stoffmengenanteile  $x$  in mol%:

$$x_{\text{MMA}} = m = \frac{\frac{I_5}{3}}{\frac{I_5}{3} + \frac{I_{8+12-14}}{7} + \frac{I_{15}}{2}} \quad x_{\text{BPMA}} = n = \frac{\frac{I_{8+12-14}}{7}}{\frac{I_5}{3} + \frac{I_{8+12-14}}{7} + \frac{I_{15}}{2}} \quad x_{\text{sfMA}} = o = \frac{\frac{I_{15}}{2}}{\frac{I_5}{3} + \frac{I_{8+12-14}}{7} + \frac{I_{15}}{2}}$$

$$x_{\text{MMA}} = m = \frac{\frac{3.00}{3}}{\frac{3.00}{3} + \frac{3.62}{7} + \frac{1.72}{2}} \quad x_{\text{BPMA}} = n = \frac{\frac{3.62}{7}}{\frac{3.00}{3} + \frac{3.62}{7} + \frac{1.72}{2}} \quad x_{\text{sfMA}} = o = \frac{\frac{1.72}{2}}{\frac{3.00}{3} + \frac{3.62}{7} + \frac{1.72}{2}}$$

$$\underline{\underline{x_{\text{MMA}} = m = 0.42}}$$

$$\underline{\underline{x_{\text{BPMA}} = n = 0.22}}$$

$$\underline{\underline{x_{\text{sfMA}} = o = 0.36}}$$

Die Zusammensetzung des Copolymers  $\text{P}(\text{MMA}_m/\text{BPMA}_n/\text{sfMA}_o)$  (AB58) liegt bei:

$\text{MMA}:\text{BPMA}:\text{sfMA} = 42:22:36 \text{ mol\%} \rightarrow \text{P}(\text{MMA}_{42}/\text{BPMA}_{22}/\text{sfMA}_{36})$

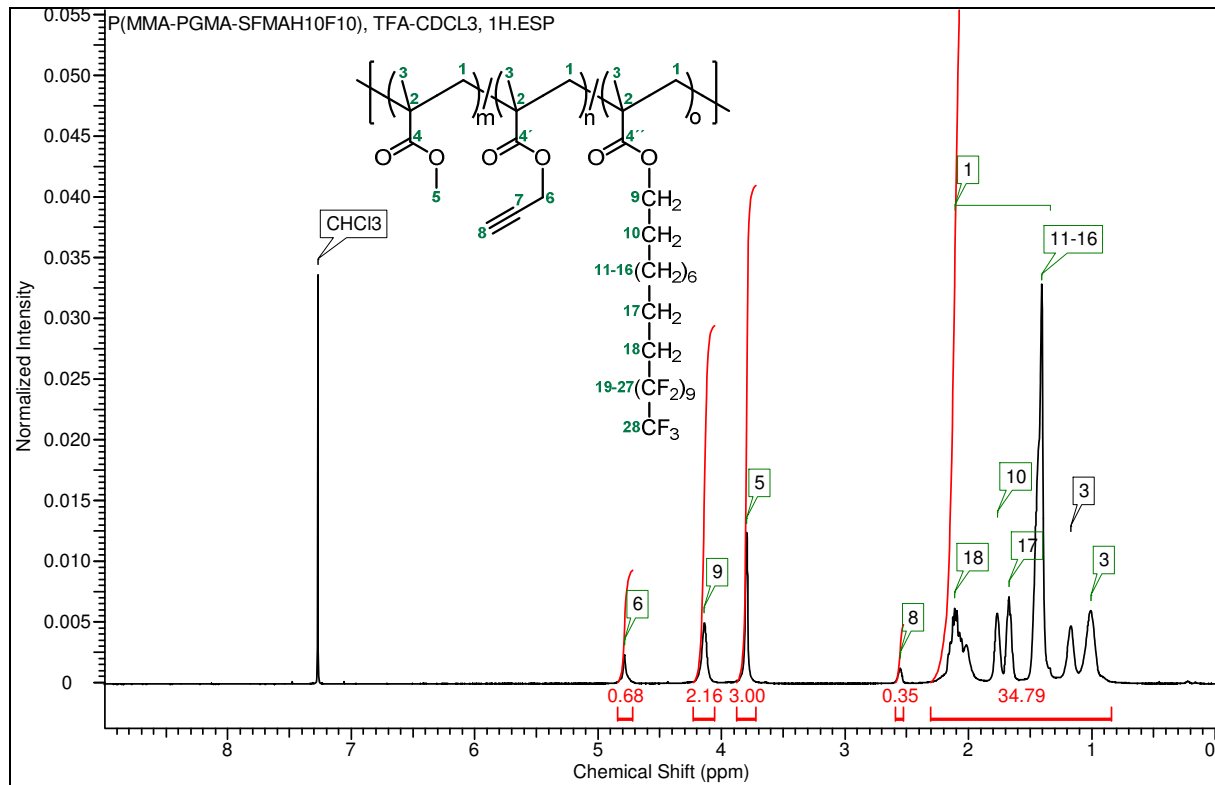


Abbildung A21: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von P(MMA<sub>41</sub>/BPMA<sub>14</sub>/sfMA<sub>45</sub>) in TFA-d/CDCl<sub>3</sub> (1:1 v/v).

Stoffmengenanteile x in mol%:

$$x_{\text{MMA}} = m = \frac{\frac{I_5}{3}}{\frac{I_5}{3} + \frac{I_6}{2} + \frac{I_9}{2}}$$

$$x_{\text{PgMA}} = n = \frac{\frac{I_6}{2}}{\frac{I_5}{3} + \frac{I_6}{2} + \frac{I_9}{2}}$$

$$x_{\text{sfMA}} = o = \frac{\frac{I_9}{2}}{\frac{I_5}{3} + \frac{I_6}{2} + \frac{I_9}{2}}$$

$$x_{\text{MMA}} = m = \frac{\frac{3.00}{3}}{\frac{3.00}{3} + \frac{0.68}{2} + \frac{2.16}{2}}$$

$$x_{\text{PgMA}} = n = \frac{\frac{0.68}{2}}{\frac{3.00}{3} + \frac{0.68}{2} + \frac{2.16}{2}}$$

$$x_{\text{sfMA}} = o = \frac{\frac{2.16}{2}}{\frac{3.00}{3} + \frac{0.68}{2} + \frac{2.16}{2}}$$

$$\underline{\underline{x_{\text{MMA}} = m = 0.41}}$$

$$\underline{\underline{x_{\text{PgMA}} = n = 0.14}}$$

$$\underline{\underline{x_{\text{sfMA}} = o = 0.45}}$$

Die Zusammensetzung des Copolymers P(MMA<sub>m</sub>/PgMA<sub>n</sub>/sfMA<sub>o</sub>) (AB82) liegt bei:

MMA:PgMA:sfMA = 41:14:45 mol% → P(MMA<sub>41</sub>/PgMA<sub>14</sub>/sfMA<sub>45</sub>)

### FT-IR-Spektren von PMMA und P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>)

Im FT-IR-Spektrum des PMMA können die Banden wie folgt zugeordnet werden. Die Banden bei  $750\text{ cm}^{-1}$  und  $1387\text{ cm}^{-1}$  stammen von Schwingungen der  $\alpha$ -Methylgruppe. Letztere kann der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung zugeordnet werden. Die Banden bei  $841\text{ cm}^{-1}$ ,  $987\text{ cm}^{-1}$  und  $1063\text{ cm}^{-1}$  werden in der Literatur <sup>[228]</sup> als charakteristische Banden von PMMA bezeichnet. Die Banden der C-O-C-Streckschwingung sind bei  $1145\text{ cm}^{-1}$ ,  $1191\text{ cm}^{-1}$  und  $1240\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Die Schwingung bei  $1435\text{ cm}^{-1}$  wird den C-H-Deformationsschwingungen zugeschrieben. Signifikant ist die Bande bei  $1725\text{ cm}^{-1}$ , die der Carbonylbande der Estergruppe zuzuordnen ist. Die C-H-Streckschwingung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen und die C-H-Streckschwingung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen sind jeweils bei  $2950\text{ cm}^{-1}$  und  $2994\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Ein geringer Anteil an physisorbierten Wasser ist an den schwachen Banden bei  $1635\text{ cm}^{-1}$  (O-H-Deformationsschwingung) und im Bereich um  $3618\text{ cm}^{-1}$  (O-H-Streckschwingung) zu erkennen.

Im FT-IR-Spektrum des P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) ist die Carbonylbande des Diarylketons des BPMA bei  $1661\text{ cm}^{-1}$  deutlich getrennt von der Carbonylbande der Estergruppen der Hauptkette bei  $1726\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Daneben befindet sich noch die Bande der C=C-Valenzschwingung der Aromaten des BPMA bei  $1599\text{ cm}^{-1}$ . Zusätzliche Banden, welche den Aromaten zugeordnet werden können, befinden sich im Fingerprintbereich bei  $950\text{--}1225\text{ cm}^{-1}$  und  $680\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  (C-H-Deformationsschwingung).

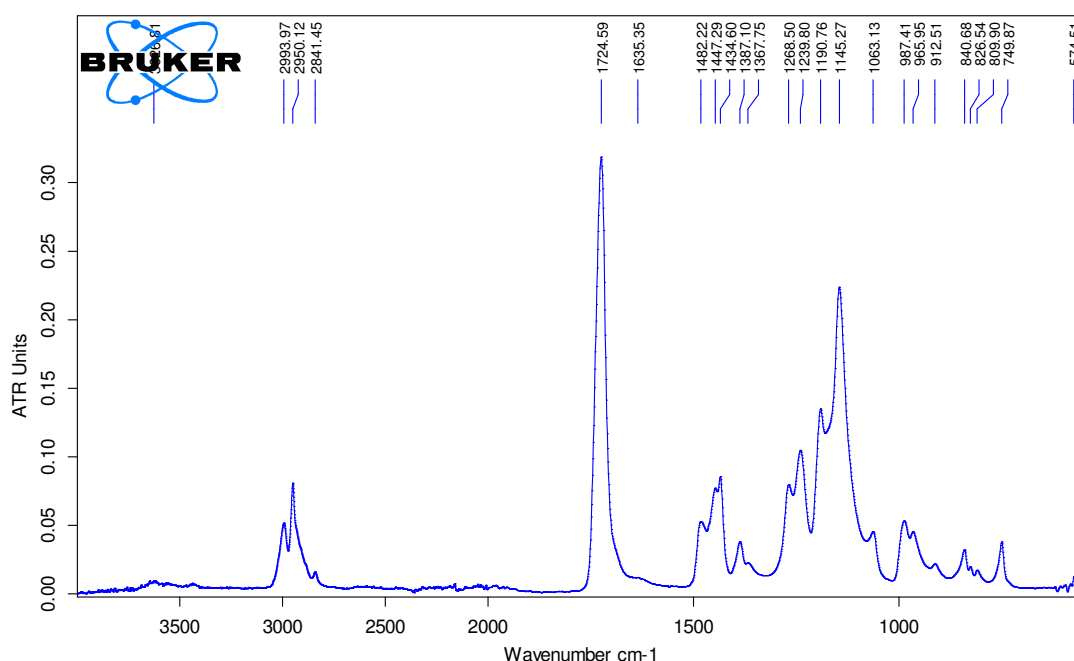


Abbildung A22: ATR-FT-IR-Spektrum von PMMA (AB47) (Pulvermessung).

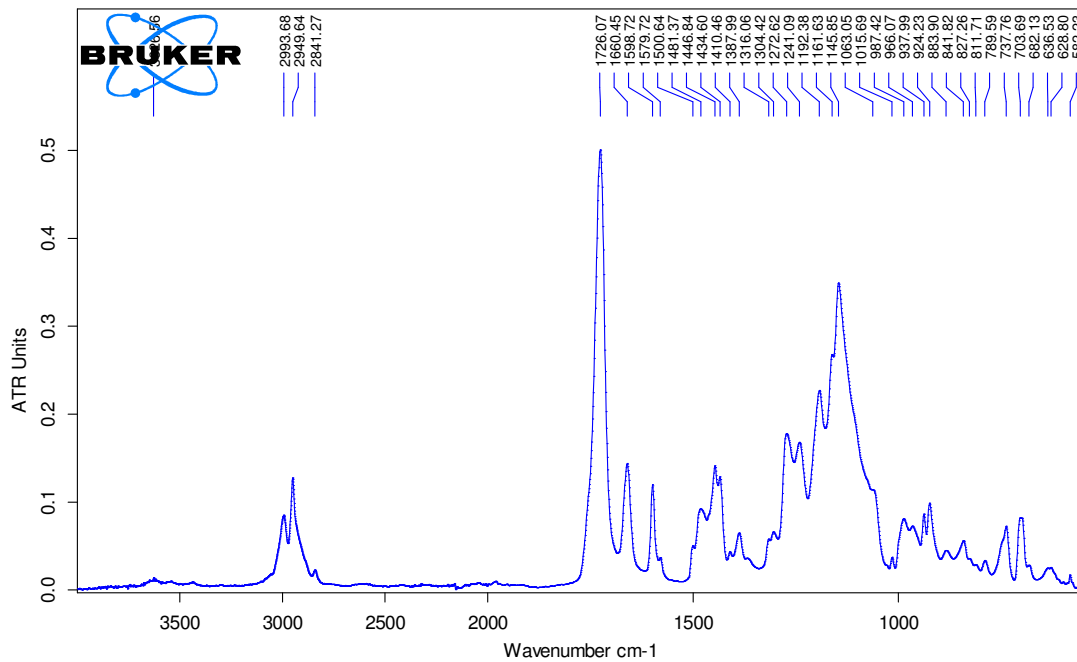


Abbildung A23: ATR-FT-IR-Spektrum von P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>) (AB94) (Pulvermessung).

### RAMAN-Spektren von P(MMA<sub>84</sub>/PgMA<sub>16</sub>) und TAMB

Abbildung A24 zeigt das RAMAN-Spektrum von P(MMA<sub>84</sub>/PgMA<sub>16</sub>). In Abbildung A25 ist das RAMAN-Spektrum von 1,3,5-Tris(azidomethyl)benzen (TAMB) dargestellt.

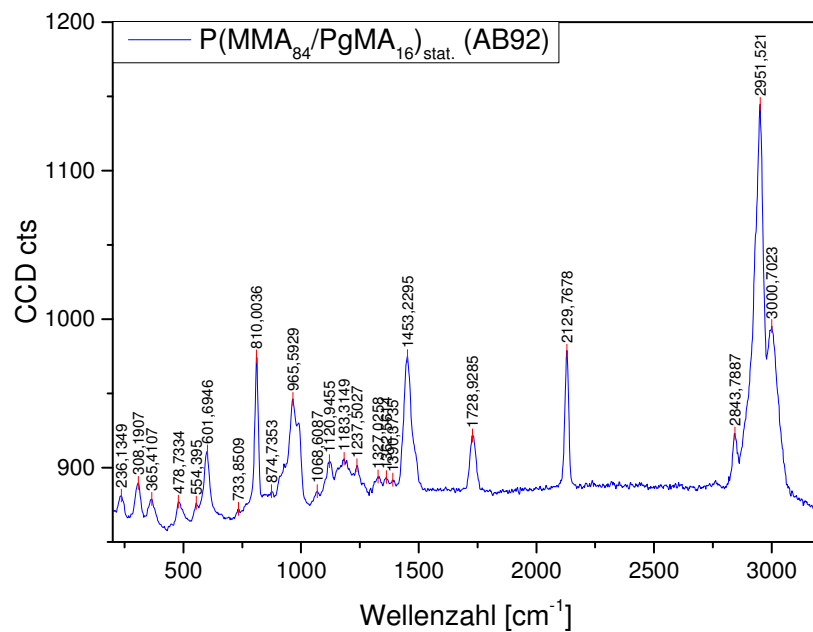
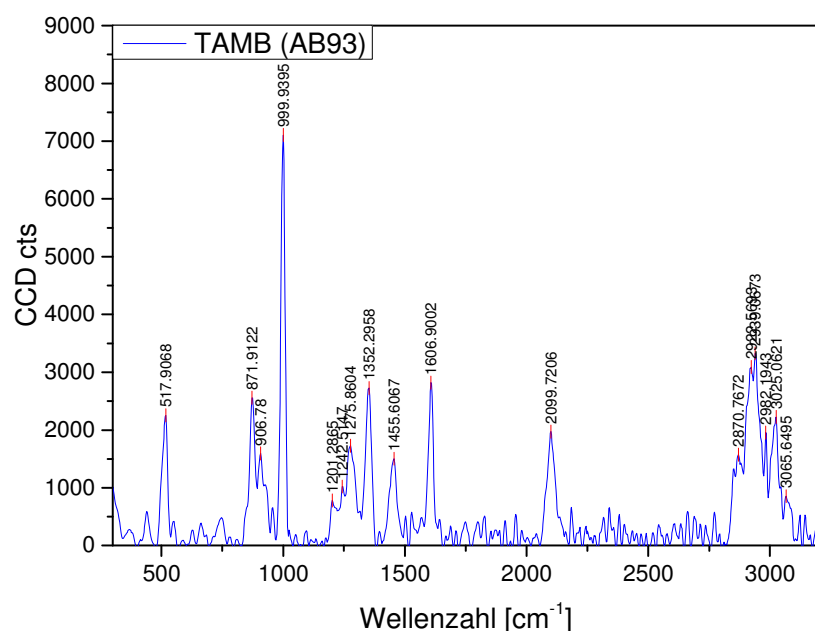


Abbildung A24: RAMAN-Spektren von P(MMA<sub>84</sub>/PgMA<sub>16</sub>) (AB92, Pulver).





**Abbildung A25: RAMAN-Spektren von 1,3,5-Tris(azidomethyl)benzen rechts (TAMB, AB93, Flüssigkeit).**

## Theoretische Berechnung der Löslichkeits- und Wechselwirkungsparameter

Zur theoretischen Berechnung der Wechselwirkungsparameter  $\chi$  werden Gleichung 22 und Gleichung 23 verwendet<sup>[76]</sup>. Diese gehen auf das FLORY-HUGGINS-Modell<sup>[229-232]</sup> zurück und basieren auf den Löslichkeitsparametern  $\delta$  nach HILDEBRAND<sup>[233,234]</sup>. Zur Berechnung der Kohäsionsenergie  $E_{\text{coh}}$  und des molaren Volumens  $V_m$  werden die Inkremente (Gruppenbeiträge) nach FEDORS<sup>[235]</sup> aus Tabelle A1 verwendet (in „*Properties of Polymers*“ von VAN KREVELEN<sup>[76]</sup>).

**Tabelle A1: Inkremente für  $E_{\text{coh}}$  und  $V_{\text{m}}$  nach Fedors bei 298 K (in „*Properties of Polymers*“ von VAN KREVELEN<sup>[76]</sup>).**

Gruppe		$E_{\text{coh,i}}$ [J/mol]	$V_{\text{m,i}}$ [cm <sup>3</sup> /mol]
-CH <sub>3</sub>	Methyl	4710	33.5
-CH <sub>2</sub> -	Methylen	4940	16.1
>CH-	Methin	3430	-1.0
>C<	-	1470	-19.2
-C≡	-	7070	6.5
≡C-H	-	3850	27.4
-COO-	Ester	18000	18.0
>C=O	Keto	17370	10.8
-Cl	-	7530	27.3
-Ph	Phenyl	31940	71.4
-Ph-	Phenylene	31940	52.4

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{\text{coh}}}{V_m}} = \sqrt{\frac{\sum E_{\text{coh},i}}{\sum V_{m,i}}} \quad (\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2) \quad \text{Gleichung 22}$$

$$\chi = \chi_S + \chi_H \approx 0.34 + \frac{V_S}{RT} \cdot (\delta_P - \delta_S)^2 \quad \text{Gleichung 23}$$

$$\text{mit } \chi_S = 0.34 \text{ und } \chi_H = \frac{V_S}{RT} \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2$$

$\delta$ : (totaler) Löslichkeitsparameter;  $E_{\text{coh}}$ : Kohäsionsenergie;  $V_m$ : molares Volumen;  $\delta_D$ : Dispersionsenergie;  $\delta_P$ : polare Energie;  $\delta_H$ : Wasserstoffbrückenenergie;  $\chi$ : Wechselwirkungsparameter;  $\chi_S$  und  $\chi_H$ : entropische und enthalpische Komponente von  $\chi$ ;  $V_S$ : molares Volumen des Lösungsmittels;  $R$ : Gaskonstante 8.314 J/(K·mol);  $T$ : Temperatur (298.15 K);  $\delta_P$  und  $\delta_S$ : Löslichkeitsparameter von Polymer und Lösungsmittel

Die entropische Komponente wird nach SCOTT und MAGAT<sup>[236]</sup> sowie nach BLANKS und PRAUSNITZ<sup>[237]</sup> für unpolare Systeme konstant auf 0.34 gesetzt (bzw. auf  $0.35 \pm 0.1$ ). Zum Teil findet man in der Literatur auch nur den enthalpischen Beitrag zur Beschreibung des Wechselwirkungsparameters ( $\chi = \chi_H$ ) mit dem Hinweis auf die Möglichkeit zur Einbeziehung der entropischen Komponente<sup>[238]</sup>. Auch liest man, dass für unpolare Systeme  $\chi_S$  ( $\triangleq \beta$ ) als nicht notwendig betrachtet werden kann<sup>[239]</sup>. Für Polymer-Polymer-Blends kann der entropische Beitrag aufgrund stark eingeschränkter Beweglichkeit als nicht signifikant (= 0) angesehen werden<sup>[240]</sup>. In Tabelle A3 werden sowohl  $\chi$  als auch  $\chi_H$  aufgeführt.

**Tabelle A2: Ergebnisse der berechneten Löslichkeitsparameter  $\delta$**

	$E_{\text{coh}} (= \sum E_{\text{coh},i})$ [J/mol]	$V_m (= \sum V_{m,i})$ [cm <sup>3</sup> /mol]	$\delta$ [(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> = MPa <sup>1/2</sup> ]
PMMA	33830	81.9	20.3
P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> )	46076	98.1	21.6
P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )	35614	84.5	20.5
CHCl <sub>3</sub>	26000	80.9	17.9
MEK	31730	93.9	18.4
ButAc	42240	133.3	17.8

Im Falle von Copolymeren ergeben sich  $E_{\text{coh}}$  und  $V_m$  aus der Summe der Beiträge der jeweiligen Comonomere multipliziert mit deren molaren Anteilen im Copolymer.

**Tabelle A3: Ergebnisse der berechneten Wechselwirkungsparameter  $\chi$ .**

Polymer	Lösungsmittel	$\chi_H$	$\chi$
PMMA	CHCl <sub>3</sub>	0.188	0.528
PMMA	MEK	0.137	0.477
P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> )	ButAc	0.777	1.117
P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )	ButAc	0.392	0.732

VAN KREVELEN definiert die Löslichkeit eines Polymer in einem Lösungsmittel einmal unter der Bedingung, dass  $\chi \leq 0.5$ , bzw. unter der Bedingung, dass  $\chi_H < 0.5$  ist <sup>[76]</sup>. Generell gilt, je größer die Differenz der Löslichkeitsparameter  $\delta$  der Komponenten ist, desto größer wird auch  $\chi$  bzw.  $\chi_H$ , was bedeutet, dass die Enthalpie ( $\Delta H$ ) des Mischsystems stärker zunimmt, was der thermodynamischen Triebkraft zum Erreichen des Energieminimums entgegenwirkt. Je niedriger die Differenz zwischen den  $\delta$ -Werten und damit  $\chi$  ( $\chi_H$ ) ist, desto besser ist die Mischbarkeit/Löslichkeit zweier Komponenten.

In der Literatur findet man zum Beispiel für PMMA in CHCl<sub>3</sub> ein Wechselwirkungsparameter von  $\chi = 0.44$  <sup>[241]</sup>, und für PMMA in ButAc einen Wert von  $\chi = 0.49 - 0.50$  <sup>[242]</sup>.

### Theoretische Berechnung der Permittivität nach VAN KREVELEN

**Tabelle A4: Beiträge ausgewählter (funktioneller) Gruppen zur molaren dielektrischen Polarisation.**

Gruppe		Beitrag zur molaren dielektrischen Polarisation ( $P$ ) [g/mol]
-CH <sub>3</sub>	Methyl	17.66
-CH <sub>2</sub> -	Methylen	20.64
>CH-	Methin	23.5
>C<	-	26.4
-COO-	Ester	95
>C=O	Keto	65
-Ph	Phenyl	123.5
-Ph-	Phenylen	128.6
-O-	Ether	30
-CN	Cyano	50
-CF <sub>2</sub> -	Perfluormethyl	70
-F	-	20

### Berechnung für PMMA

$$P_v = k^{1/2} \cdot M \quad k = \left( \frac{P_v}{M} \right)^2 = \left( \frac{2 \cdot 17.66 + 20.64 + 26.4 + 95}{100.12} \right)^2$$

$$\underline{\underline{k = 3.14}}$$

Berechnung für P(MMA<sub>84</sub>/BPMA<sub>16</sub>)

$$k = \left[ x_{\text{MMA}} \cdot \left( \frac{P_v}{M} \right)_{\text{MMA}} + x_{\text{BPMA}} \cdot \left( \frac{P_v}{M} \right)_{\text{BPMA}} \right]^2$$

$$k = \left[ 0.84 \cdot \left( \frac{2 \cdot 17.66 + 20.64 + 26.4 + 95}{100.12} \right) + 0.16 \cdot \left( \frac{17.66 + 20.64 + 26.4 + 95 + 128.6 + 65 + 123.5}{266.29} \right) \right]^2$$

$$\underline{\underline{k = 3.15}}$$

Berechnung für P(MMA<sub>84</sub>/PgMA<sub>16</sub>)

$$k = \left[ x_{\text{MMA}} \cdot \left( \frac{P_v}{M} \right)_{\text{MMA}} + x_{\text{PgMA}} \cdot \left( \frac{P_v}{M} \right)_{\text{PgMA}} \right]^2$$

$$k = \left[ 0.84 \cdot \left( \frac{2 \cdot 17.66 + 20.64 + 26.4 + 95}{100.12} \right) + 0.16 \cdot \left( \frac{17.66 + 2 \cdot 20.64 + 2 \cdot 26.4 + 95 + 23.5}{124.14} \right) \right]^2$$

$$\underline{\underline{k = 3.19}}$$

Berechnung für P(MMA<sub>38</sub>/BPMA<sub>12</sub>/CPPHMA<sub>50</sub>)

$$k = \left[ x_{\text{MMA}} \cdot \left( \frac{P_v}{M} \right)_{\text{MMA}} + x_{\text{BPMA}} \cdot \left( \frac{P_v}{M} \right)_{\text{BPMA}} + x_{\text{CPPHMA}} \cdot \left( \frac{P_v}{M} \right)_{\text{CPPHMA}} \right]^2$$

$$k = \left[ 0.38 \cdot \left( \frac{2 \cdot 17.66 + 20.64 + 26.4 + 95}{100.12} \right) + 0.12 \cdot \left( \frac{17.66 + 20.64 + 26.4 + 95 + 128.6 + 65 + 123.5}{266.29} \right) + 0.50 \cdot \left( \frac{17.66 + 7 \cdot 20.64 + 26.4 + 95 + 30 + 2 \cdot 128.6 + 50}{363.45} \right) \right]^2$$

$$\underline{\underline{k = 3.03}}$$

Berechnung für P(MMA<sub>42</sub>/BPMA<sub>22</sub>/sfMA-H10F10<sub>36</sub>)

$$k = \left[ x_{\text{MMA}} \cdot \left( \frac{P_v}{M} \right)_{\text{MMA}} + x_{\text{BPMA}} \cdot \left( \frac{P_v}{M} \right)_{\text{BPMA}} + x_{\text{sfMA}} \cdot \left( \frac{P_v}{M} \right)_{\text{sfMA}} \right]^2$$

$$k = \left[ 0.42 \cdot \left( \frac{2 \cdot 17.66 + 20.64 + 26.4 + 95}{100.12} \right) + 0.22 \cdot \left( \frac{17.66 + 20.64 + 26.4 + 95 + 128.6 + 65 + 123.5}{266.29} \right) + 0.36 \cdot \left( \frac{17.66 + 11 \cdot 20.64 + 26.4 + 95 + 10 \cdot 70 + 20}{744.40} \right) \right]^2$$

$$\underline{\underline{k = 2.77}}$$

## Übersicht über die in dieser Arbeit durchgeführten AFM-Untersuchungen

**Tabelle A5:** Gegenüberstellung von Präparationsbedingungen dünner Polymerfilme mittels Spincoating (Polymer, Lösungsmittel (LM), Konzentration  $c$ , thermische Behandlung und/oder Vernetzung) und den Rauigkeitswerten  $R_a$  (AFM, betrachtete Fläche  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) sowie den Schichtdicken und MSE-Werten (Ellipsometrie).

Wafer	Substrat	Polymer	LM	$c$ [ma%]	Cross-Linking (CL) / Tempern ( $\Delta T$ )	Anmerkungen	$R_a$ [nm]	Ellipsometrie $d$ [nm] / MSE
106	Si	PMMA (AB06)	DCM	1	-		0.18	-
107	Si	P(MMA <sub>38</sub> /BPMA <sub>12</sub> /CPPHMA <sub>50</sub> ) (AB20)	DCM	1	-		0.19	-
108	Si	P(MMA <sub>38</sub> /BPMA <sub>12</sub> /CPPHMA <sub>50</sub> ) (AB20)	DCM	1	$\Delta T$ : 85 °C, 2 d, vac.		0.23	-
109	Si	P(CPPHMA) (AB44)	DCM	1	-		5.28 / 6.64	-
110	Si	P(CPPHMA) (AB44)	DCM	1	$\Delta T$ : 85 °C, 2 d, vac.		2.13 / 6.51	-
111	Si	P(CPPHMA) (AB44)	DCM	1	$\Delta T$ : 130 °C, 4 h, vac.		3.72 / 3.83	-
112	Si-Al	PMMA (AB06)	DCM	1	-		0.23 / 0.26	160 / 5.1
113	Si-Al	P(MMA <sub>38</sub> /BPMA <sub>12</sub> /CPPHMA <sub>50</sub> ) (AB20)	DCM	1	-		0.23 / 0.26	133 / 6.7
114	Si-Al	P(MMA <sub>38</sub> /BPMA <sub>12</sub> /CPPHMA <sub>50</sub> ) (AB20)	DCM	1	$\Delta T$ : 85 °C, 2 d, vac.		0.25 / 0.28	124 / 6.8
115	Si-Al	P(CPPHMA) (AB44)	DCM	1	-		2.29 / 5.66	140 / 11.6
116	Si-Al	P(CPPHMA) (AB44)	DCM	1	$\Delta T$ : 85 °C, 2 d, vac.		3.58 / 4.27	193 / 49.0
117	Si-Al	P(CPPHMA) (AB44)	DCM	1	$\Delta T$ : 130 °C, 4 h, vac.		3.54 / 6.87	-
297	Si	P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> ) (AB94)	MEK	1	-	-	0.21	54 / 1.4
298	Si-Al	P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> ) (AB94)	MEK	1	-	-	0.29	61 / 1.5
365	Si-Al	P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> ) (AB94)	ButAc	2	-	vgl. mit 298 (MEK)	0.47	71 / 1.9
300	Si-Al	P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> ) (AB94)	MEK	2	-	vgl. mit 298 (1 ma%)	0.22	124 / 5.6
301	Si-Al	P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> ) (AB94)	MEK	3	-	vgl. mit 298 (1 ma%)	0.24	183 / 1.9
302	Si-Al	P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> ) (AB94)	MEK	1	UV-CL (254 nm, 1 J/cm <sup>2</sup> )	vgl. mit 298 (unvernetzt)	0.29	58 / 1.3
303	Si-Al	P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> ) (AB92)	MEK	1	---		0.43	62 / 1.4
304	Si-Al	P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> ) (AB92)	MEK	1	T-CL (TAMB) (1 d, 130 °C)		1.56	63 / 2.6
305	Si-Al	2 x P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> ) (AB92)	MEK	1	je T-CL, (1. 1h, 2. 1d, 130°C)	2er-Schicht	0.63	117 / 6.2
306	Si-Al	3 x P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> ) (AB92)	MEK	1	je T-CL, (1. 1h, 2. 1h, 3. 1d, 130°C)	3er-Schicht	0.37	169 / 3.2
307	Si-Al	P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> ) (AB92) mit 10 ma% NPs (AB101-0)	PGMEA	1	T-CL, (1 d, 130 °C)	1er-Schicht	8.57	50 / 10.5
308	Si-Al	3 x P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> ) (AB92) mit 1 x 10 ma% NPs (AB101-0) in 1)	1) PGMEA 2)&3) ButAc	2 1.5	je T-CL, (1. 1h, 2. 1h, 3. 1d, 130°C)	3er-Schicht	4.14	137 / 36.0

## Übersicht über die in dieser Arbeit hergestellten MIM-Strukturen und deren elektrische Eigenschaften (gemessen am IHM)

**Tabelle A6: (Di)Elektrische Charakterisierung der in dieser Arbeit hergestellten Methacrylat-Copolymere. Durchbruchfeldstärke  $E_{BD}$  berechnet aus der gemessenen Durchbruchspannung  $U_{BD}$  in MIM-Strukturen bei einem Stromfluss von 10 nA mit PEDOT:PSS bzw. Silberelektroden. Relative Permittivität  $k$  berechnet aus der gemessenen Kapazität  $C$  in MIM-Strukturen bei einer Frequenz von 1 MHz mit Silberelektroden.**

Wafer	Polymer	Ansatz	Spincoating LM, c [ma%]	CL	$d$ [nm]	MSE	Elektrode	$E_{BD}$ [MV/cm]	$k$ 1MHz	$\tan\delta$ 1MHz
38	PMMA	AB06	CHCl <sub>3</sub> , 1	-	146	6.0	PEDOT:PSS <sub>(alt)</sub> Ag (Ag-Neo)	5.7±0.2 0.2±0.1		
150	PMMA	AB47	MEK, 2	-	128	10.0	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	0.3±0.3	---	
152	PMMA	AB47	MEK, 2	BTCS <sub>10mol%</sub> , RT, H <sub>2</sub> O(g)	133	6.7	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	0.2±0.0	---	
181	PMMA	AB47	ButAc, 3	254/366nm, 1h, TAMB <sub>10mol%</sub>	108	2.9	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	0.2±0.0	10.1±13.5	1.56
217	PMMA	AB47	MEK, 2	130°C, 24h, TAMB <sub>10mol%</sub>	127	3.9	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	0.6±0.7	5.0±3.7	0.26
40	P(MMA <sub>91</sub> /BPMA <sub>9</sub> )	AB07	CHCl <sub>3</sub> , 1	-	141	5.7	PEDOT:PSS <sub>(alt)</sub>	5.6±0.5		
41	P(MMA <sub>91</sub> /BPMA <sub>9</sub> )	AB07	CHCl <sub>3</sub> , 1	-	145	5.7	PEDOT:PSS <sub>(neu)</sub>	3.7±0.8		
140	P(MMA <sub>91</sub> /BPMA <sub>9</sub> )	AB07	CHCl <sub>3</sub> , 1	-	168	7.9	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	0.1±0.1	4.1±0.9	-
43	P(MMA <sub>91</sub> /BPMA <sub>9</sub> )	AB07	CHCl <sub>3</sub> , 1	254/366nm, 1h	152	4.3	PEDOT:PSS <sub>(alt)</sub> Ag (Ag-Neo)	3.7±0.1 1.1±0.9		
141	P(MMA <sub>91</sub> /BPMA <sub>9</sub> )	AB07	CHCl <sub>3</sub> , 1	254/366nm, 2h	161	9.4	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	1.2±1.4	3.2±0.1	-
153	P(MMA <sub>91</sub> /BPMA <sub>9</sub> )	AB07	MEK, 2	254/366nm, 2h	121	4.9	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	2.8±1.6	2.7±0.2	-
278	P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> ), 3er-Schicht	AB94	MEK, 2	nach 3. Schicht: 254nm, 5J/cm <sup>2</sup>	126	7.6	Ag (Ag-NP) <sub>(neu)</sub>	1.5±0.8	2.6±0.3	0.04
279	P(MMA <sub>84</sub> /BPMA <sub>16</sub> ), 3er-Schicht	AB94	MEK, 2	nach 3. Schicht: 365nm, 200J/cm <sup>2</sup>	125	7.4	Ag (Ag-NP) <sub>(neu)</sub>	1.8±0.6	2.6±0.1	0.03
44	P(MMA <sub>90</sub> /PgMA <sub>10</sub> )	AB21	CHCl <sub>3</sub> , 1	-	151	5.7	PEDOT:PSS <sub>(alt)</sub> Ag (Ag-Neo)	5.5±0.5 0.2±0.0		
45	P(MMA <sub>90</sub> /PgMA <sub>10</sub> )	AB21	CHCl <sub>3</sub> , 1	-	167	6.5	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	0.1±0.1	4.8±1.4	-
46	P(MMA <sub>90</sub> /PgMA <sub>10</sub> )	AB21	CHCl <sub>3</sub> , 1	130°C, 24h, TAMB	156	4.1	PEDOT:PSS <sub>(alt)</sub> Ag (Ag-Neo)	5.3±0.7 3.2±1.4		
47	P(MMA <sub>90</sub> /PgMA <sub>10</sub> )	AB21	CHCl <sub>3</sub> , 1	130°C, 24h, TAMB	156	4.3	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	4.0±1.3	2.9±0.1	-
155	P(MMA <sub>90</sub> /PgMA <sub>10</sub> )	AB21	MEK, 2	130°C, 24h, TAMB	138	6.8	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	2.6±1.2	2.6±0.3	-
157	P(MMA <sub>90</sub> /PgMA <sub>10</sub> )	AB21	MEK, 2	254/366nm, 2h, TAMB	137	7.0	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	1.2±0.3	3.0±0.3	-
218	P(MMA <sub>83</sub> /PgMA <sub>17</sub> )	AB63	MEK, 2	130°C, 24h, TAMB	134	4.3	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	4.0±0.2	2.5±0.1	0.05
220	P(MMA <sub>85</sub> /PgMA <sub>15</sub> )	AB76	MEK, 2	130°C, 24h, TAMB	130	4.0	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	3.5±0.5	2.3±0.1	0.08

280a	P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> ), 3er-Schicht	AB92	MEK, 2	nach 3. Schicht: 100°C, 24h, TAMB	123	6.6	Ag (Ag-NP) <sub>(neu)</sub>	2.4±0.7	2.6±0.1	0.03
280b	P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> ), 3er-Schicht	AB92	MEK, 2	nach 3. Schicht: 130°C, 24h, TAMB	123	6.4	Ag (Ag-NP) <sub>(neu)</sub>	2.1±1.2	2.4±0.2	0.05
52	P(MMA <sub>47</sub> /CPPEMA <sub>53</sub> )	AB35	CHCl <sub>3</sub> , 1	-	129	9.2	PEDOT:PSS <sub>(alt)</sub>	5.0±0.6		
							Ag (Ag-Neo)	0.3±0.1		
53	P(MMA <sub>47</sub> /CPPEMA <sub>53</sub> )	AB35	CHCl <sub>3</sub> , 1	-	119	10.4	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	0.6±0.3	3.3±0.1	-
56	P(MMA <sub>35</sub> /BPMA <sub>11</sub> /CPPEMA <sub>54</sub> )	AB36	CHCl <sub>3</sub> , 1	254/366nm, 1h	123	9.4	PEDOT:PSS <sub>(alt)</sub>	4.8±0.4		
							Ag (Ag-Neo)	0.7±0.3		
57	P(MMA <sub>35</sub> /BPMA <sub>11</sub> /CPPEMA <sub>54</sub> )	AB36	CHCl <sub>3</sub> , 1	254/366nm, 1h	123	8.7	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	1.0±0.6	3.4±0.1	-
60	P(MMA <sub>35</sub> /PgMA <sub>13</sub> /CPPEMA <sub>52</sub> )	AB34	CHCl <sub>3</sub> , 1	130°C, 24h, TAMB	115	8.9	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	1.4±0.8	2.9±0.1	-
62	P(CPPHMA)	AB14	DCM, 1	-	140	11.6	PEDOT:PSS <sub>(alt)</sub>	5.8±0.2		
							Ag (Ag-Neo)	0.2±0.0 <sup>1)</sup>		
63	P(CPPHMA)	AB14	DCM, 1	-	140	10.9	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	0.2±0.1 <sup>1)</sup>	2.2±1.3 <sup>1)</sup>	-
66	P(MMA <sub>49</sub> /CPPHMA <sub>51</sub> )	AB19	CHCl <sub>3</sub> , 1	-	128	7.9	PEDOT:PSS <sub>(alt)</sub>	5.9±0.3		
							Ag (Ag-Neo)	0.3±0.1		
67	P(MMA <sub>49</sub> /CPPHMA <sub>51</sub> )	AB19	CHCl <sub>3</sub> , 1	-	131	7.8	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	0.3±0.2	4.2±1.3	-
70	P(MMA <sub>38</sub> /BPMA <sub>12</sub> /CPPHMA <sub>50</sub> )	AB20	CHCl <sub>3</sub> , 1	254/366nm, 1h	133	6.7	PEDOT:PSS <sub>(alt)</sub>	5.4±0.4		
							Ag (Ag-Neo)	0.5±0.3		
71	P(MMA <sub>38</sub> /BPMA <sub>12</sub> /CPPHMA <sub>50</sub> )	AB20	CHCl <sub>3</sub> , 1	254/366nm, 1h	140	6.3	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	0.8±0.6	3.3±0.1	-
75	P(MMA <sub>37</sub> /PgMA <sub>9</sub> /CPPHMA <sub>54</sub> )	AB23	CHCl <sub>3</sub> , 1	130°C, 24h, TAMB	127	6.4	PEDOT:PSS <sub>(alt)</sub>	5.8±0.3		
							Ag (Ag-Neo)	0.2±0.1		
74	P(MMA <sub>37</sub> /PgMA <sub>9</sub> /CPPHMA <sub>54</sub> )	AB23	CHCl <sub>3</sub> , 1	130°C, 24h, TAMB	142	6.3	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	0.9±0.5	3.0±0.2	-
76	P(CPPOMA)	AB25	DCM, 1	-	148	9.0	PEDOT:PSS <sub>(alt)</sub>	3.1±1.4		
							Ag (Ag-Neo)	0.3±0.0 <sup>1)</sup>		
80	P(MMA <sub>48</sub> /CPPOMA <sub>52</sub> )	AB26	CHCl <sub>3</sub> , 1	-	129	7.2	Ag (Ag-Neo)	0.2±0.0		
81	P(MMA <sub>48</sub> /CPPOMA <sub>52</sub> )	AB26	CHCl <sub>3</sub> , 1	-	132	6.7	PEDOT:PSS <sub>(neu)</sub>	3.9±0.6		
							Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	0.2±0.0	8.5±6.0	-
84	P(MMA <sub>38</sub> /BPMA <sub>11</sub> /CPPOMA <sub>51</sub> )	AB27	CHCl <sub>3</sub> , 1	254/366nm, 1h	139	6.3	PEDOT:PSS <sub>(alt)</sub>	3.3±1.3		
							Ag (Ag-Neo)	0.2±0.1		
85	P(MMA <sub>38</sub> /BPMA <sub>11</sub> /CPPOMA <sub>51</sub> )	AB27	CHCl <sub>3</sub> , 1	254/366nm, 1h	136	6.6	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	0.5±0.1	3.4±0.1	-
88	P(MMA <sub>37</sub> /PgMA <sub>14</sub> /CPPOMA <sub>49</sub> )	AB28	CHCl <sub>3</sub> , 1	130°C, 24h, TAMB	114	4.4	PEDOT:PSS <sub>(alt)</sub>	4.4±0.7		
							Ag (Ag-Neo)	0.3±0.0		

89	P(MMA <sub>37</sub> /PgMA <sub>14</sub> /CPPOMA <sub>49</sub> )	AB28	CHCl <sub>3</sub> , 1	130°C, 24h, TAMB	112	4.0	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	0.8±0.2	3.2±0.1	-
173	P(MMA <sub>42</sub> /BPMA <sub>22</sub> /sfMA <sub>36</sub> )	AB58	BFMB, 2	-	89	1.8	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	0.2±0.1	4.4±0.9	0.40
175	P(MMA <sub>42</sub> /BPMA <sub>22</sub> /sfMA <sub>36</sub> )	AB58	BFMB, 2	254/366nm, 1h	78	1.6	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	1.5±0.7	2.1±0.1	0.05
178	P(MMA <sub>49</sub> /PgMA <sub>15</sub> /sfMA <sub>36</sub> )	AB65	BFMB, 2	-	90	4.0	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	0.2±0.0		
225	P(MMA <sub>41</sub> /PgMA <sub>14</sub> /sfMA <sub>45</sub> ) (T)	AB82	BFMB, 1	-	56	1.4	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	0.7±0.5		
221	P(MMA <sub>41</sub> /PgMA <sub>14</sub> /sfMA <sub>45</sub> )	AB82	BFMB, 2	130°C, 24h, TAMB	96	1.9	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	1.4±0.4	2.1±0.3	0.02
222	P(MMA <sub>85</sub> /PgMA <sub>15</sub> )+1ma% BT <10nm	AB76+AB70	MEK, 2	130°C, 24h, TAMB	128	4.2	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	3.5±0.2	2.6±0.1	0.04
223	P(MMA <sub>85</sub> /PgMA <sub>15</sub> )+5ma% BT <10nm	AB76+AB70	MEK, 2	130°C, 24h, TAMB	129	3.9	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	3.3±0.5	2.7±0.1	0.04
224	P(MMA <sub>85</sub> /PgMA <sub>15</sub> )+10ma% BT <10nm	AB76+AB70	MEK, 2	130°C, 24h, TAMB	130	3.9	Ag (Ag-NP) <sub>(alt)</sub>	1.7±1.4	2.4±0.3	0.06
281	P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )+1ma% BT 26nm	AB92+AB99	MEK, 2	130°C, 24h, TAMB	113	7.4	Ag (Ag-NP) <sub>(neu)</sub>	1.3±0.2	2.4±0.2	0.06
282	P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )+2ma% BT 26nm 1 x P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )	AB92+AB99 AB92	MEK, 2	nach 2. Schicht 130°C, 24h, TAMB	121	6.8	Ag (Ag-NP) <sub>(neu)</sub>	1.2±0.2	2.6±0.1	0.05
283	P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )+3ma% BT 26nm 2 x P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )	AB92+AB99 AB92	MEK, 2	nach 3. Schicht 130°C, 24h, TAMB	124	7.4	Ag (Ag-NP) <sub>(neu)</sub>	1.2±0.5	2.4±0.2	0.08
284	P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )+5ma% BT 26nm	AB92+AB99	MEK, 2	130°C, 24h, TAMB	125	12.8	Ag (Ag-NP) <sub>(neu)</sub>	1.0±0.3	2.6±0.1	0.07
285	P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )+10ma% BT 26nm 1 x P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )	AB92+AB99 AB92	MEK, 2	nach 2. Schicht 130°C, 24h, TAMB	130	18.7	Ag (Ag-NP) <sub>(neu)</sub>	0.9±0.2	2.8±0.1	0.03
286	P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )+15ma% BT 26nm 2 x P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )	AB92+AB99 AB92	MEK, 2	nach 3. Schicht 130°C, 24h, TAMB	132	20.3	Ag (Ag-NP) <sub>(neu)</sub>	0.8±0.3	2.8±0.1	0.06
287	P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )+10ma% BT 26nm	AB92+AB99	MEK, 2	130°C, 24h, TAMB	130	22.0	Ag (Ag-NP) <sub>(neu)</sub>	1.1±0.2	2.7±0.1	0.06
288	P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )+20ma% BT 26nm 1 x P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )	AB92+AB99 AB92	MEK, 2	nach 2. Schicht 130°C, 24h, TAMB	135	28.8	Ag (Ag-NP) <sub>(neu)</sub>	0.8±0.3	3.1±0.1	0.04
289	P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )+30ma% BT 26nm 2 x P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )	AB92+AB99 AB92	MEK, 2	nach 3. Schicht 130°C, 24h, TAMB	99	29.9	Ag (Ag-NP) <sub>(neu)</sub>	1.2±0.3	2.9±0.0	0.03
319	P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )+10ma% BT 55nm 2 x P(MMA <sub>84</sub> /PgMA <sub>16</sub> )	AB92+AB101 AB92	PGMEA, 2 ButAc, 1.5	1.+2. Schicht:130°C, 1h, TAMB 3. Schicht:130°C, 24h, TAMB	135	43.8	Ag (Ag-NP) <sub>(neu)</sub>	0.2±0.1	4.0±0.4	0.05

BT: Bariumtitanat-Nanopartikel; 1): Proben beim Tempern der Elektrodenots entnetzt (Messwerte nicht verwertbar); *d* [nm]: mittels Ellipsometrie (optisch) gemessen



## Akademischer Werdegang

---

### Persönliche Daten

Name	Andreas Berndt
Geburtsdatum	07.10.1988
Geburtsort	Dresden

---

### Studium & Schule

seit 02/2013 - vorauss. 05/2016	Promotion im Bereich Polymerchemie & Organische Elektronik an der Technischen Universität Dresden (Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften), im Rahmen des Center for Advancing Electronics Dresden (cfaed), am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.
03/2011 - 11/2012	Masterstudiengang Chemie (Fokus: Naturstoffchemie) Abschluss: Master of Science (Note: 1.1) Hochschule Lausitz (FH), Senftenberg
09/2007 - 02/2011	Bachelorstudiengang Chemieingenieurwesen (Fokus: Chemie) Abschluss: Bachelor of Engineering (Note: 1.2) Hochschule Lausitz (FH), Senftenberg
08/2005 - 07/2007	Abitur (Allgemeine Hochschulreife) Gymnasium Dresden-Cotta, Dresden

---

### Berufliche Erfahrungen

seit 02/2013	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. in der Abteilung Polymerstrukturen
--------------	---

---

### Weitere Aktivitäten

seit 01/2014	Mitglied der Graduiertenakademie (GA) der TU Dresden
seit 12/2014	Mitglied der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh)

---

## Referenzliste

### Publikationen in Fachzeitschriften

A. Berndt, D. Pospiech, B. Voit, A. Günther, J. Vahland, J. Widmer, M. Plötner, W.-J. Fischer; „Thermally Cross-linkable Methacrylate Copolymers as Gate Dielectric for Organic Field-Effect Transistors“, Manuskript in Bearbeitung, geplant für *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**

M. Al-Hussein, A. Berndt, D. Jehnichen, L. Häußler, M. Stamm, D. Pospiech; “Structural investigation of P(BPMA/CPPHMA) and P(MMA/BPMA/CPPHMA) copolymers”, *Colloid and Polymer Science*, eingereicht am 22.04.**2016**.

A. Berndt, D. Pospiech, D. Jehnichen, L. Häußler, B. Voit, M. Al-Hussein, M. Plötner, A. Kumar, W.-J. Fischer; „Methacrylate Copolymers with Liquid Crystalline Side Chains for Organic Gate Dielectric Applications“, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 12339-12347.

D. Jehnichen, P. Friedel, R. Selinger, A. Korwitz, M. Wengenmayr, A. Berndt, D. Pospiech; “Temperature dependent structural changes in thin films of random semifluorinated PMMA copolymers”, *Powder Diffraction* **2013**, 28, 144-160.

A. Berndt, M. Gruner, A. W. Schmidt, H.-J. Knölker; “Transition Metals in Organic Synthesis, Part 111:<sup>1</sup> First Total Synthesis and Structural Revision of Antipathine A”, *Synlett* **2013**, 24, 2102-2106.

### Abstracts zu Vorträgen & Posterpräsentationen

A. Berndt, D. Pospiech, D. Jehnichen, M. Plötner, A. Kumar, D. Kasemann, A. Günther, M. Sawatzki, B. Voit, W.-J. Fischer; “Cross-linkable methacrylate copolymers with liquid crystalline side chains as new dielectrics in solution processed organic thin-film transistors”, IUPAC 11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME), 18.-22. Oktober, **2015**, Yokohama, Japan; Program and Abstracts - Volume 1 (Lectures), p. 99, Nr. 2C02

A. Berndt, D. Pospiech, A. Kumar, M. Plötner, M. Sawatzki, A. Günther, D. Kasemann, B. Voit, W.-J. Fischer; “Cross-linkable Methacrylate Based Liquid Crystalline Side Chains Copolymers for Dielectric Application in Organic Thin-Film Transistors”, European Polymer Congress 2015 (EPF), 21.-26. Juni, **2015**, Dresden, Deutschland; Book of Abstracts, p. 301, Nr. POE-L-18, ISBN: 978-3-936028-89-8

A. Berndt, D. Pospiech, M. Plötner, M. Al-Hussein, D. Jehnichen, B. Voit, W.-J. Fischer; “Solution Processable Polymeric High-*k* Gate Dielectrics for Printed Thin Film Transistor Applications”, Macromolecular Colloquium Freiburg, 25.-27. Februar, **2015**, Freiburg, Deutschland; *Macromol. Rapid. Commun.* **2015**, 36, 271 (Wiley-VCH, Weinheim, Special Issue)

A. Berndt, D. Pospiech, M. Plötner, B. Voit, W.-J. Fischer; "New Solution Processable Dielectrics based on Polymers and Polymer Nanocomposites for TFT Application". 8th ECNP International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites, 16.-19. September, **2014**, Dresden, Germany; Book of Abstracts, Nr. P84, ISBN: 978-3-9816007-1-1

A. Berndt, D. Pospiech, M. Plötner, B. Voit, W.-J. Fischer; "Solution processable polymeric dielectrics for printed TFT applications", The 2014 IUPAC World Polymer Congress (MACRO2014), 06.-11. Juli, **2014**, Chiang Mai, Thailand; Abstract for Oral Presentation: <http://www.macro2014.com/media/download/Oral%20program.pdf>, p. 413, Nr. O-15

A. Berndt, B. Voit, W.-J. Fischer, D. Pospiech, M. Plötner; "New solution processable polymeric dielectrics for TFT application", 7th International Summer Schools on Nanosciences & Nanotechnologies, Organic Electronics & Nanomedicine (ISSON13) and 6th International Symposium on Flexible Organics Electronics (ISFOE13), ISFOE13 is part of the NANOTEXNOLOGY 2013 (International Conference & Exhibition on nanotechnologies & Organic Electronics), 06.-13. Juli, **2013**, Thessaloniki, Griechenland; Abstract Book, p. 145

### Vorträge

A. Berndt (lecturer), D. Pospiech, D. Jehnichen, M. Plötner, A. Kumar, D. Kasemann, A. Günther, M. Sawatzki, B. Voit, W.-J. Fischer; "Cross-linkable methacrylate copolymers with liquid crystalline side chains as new dielectrics in solution processed organic thin-film transistors", IUPAC 11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME), 18.-22. Oktober, **2015**, Yokohama, Japan

D. Pospiech (lecturer), D. Jehnichen, K. Eckstein, A. Berndt, S. Stein, A. Janke, U. Reuter, K. Grundke; „Self-organizing methacrylate copolymers and block copolymers for functional coatings“, European Polymer Congress 2015 (EPF), 21.-26. Juni, **2015**, Dresden, Deutschland

A. Berndt (lecturer), D. Pospiech, A. Kumar, M. Plötner, M. Sawatzki, A. Günther, D. Kasemann, B. Voit, W.-J. Fischer; "Cross-linkable Methacrylate Copolymers with Liquid Crystalline Side Chains for Dielectric Applications in Organic Thin-Film Transistors", European Polymer Congress 2015 (EPF), 21.-26. Juni, **2015**, Dresden, Deutschland

A. Berndt (lecturer), D. Pospiech, M. Plötner, B. Voit, W.-J. Fischer; "Solution processable polymeric dielectrics for printed TFT applications", The 2014 IUPAC World Polymer Congress (MACRO2014), 06.-11. Juli, **2014**, Chiang Mai, Thailand

A. Berndt (lecturer), D. Pospiech, M. Plötner, B. Voit, W.-J. Fischer; "New solution processable polymeric high-*k* dielectrics for TFT application", Center for Advancing Electronics Dresden (cfaed), Autumn Research Festival, 27.-28. November, **2013**, TU Dresden, Dresden, Deutschland

D. Pospiech (lecturer), D. Jehnichen, K. Eckstein, H. Komber, L. de Morais Schmittgens, R. Selinger, A. Berndt, O. Fischer, L. Häußler, M. Wengenmayr, M. Stamm, K. Grundke, S. Beuermann, S. Kripotou, P. Pissis; „Semifluorinated methacrylate copolymers: synthesis and nanostructure generation“, 6th International Symposium on the Separation and Characterization of Natural and Synthetic Macromolecules (SCM-6), 06.-08. Februar, **2013**, Dresden, Deutschland

D. Pospiech (lecturer), L. de Morais Schmittgens, R. Selinger, H. Komber, D. Jehnichen, A. Berndt, O. Fischer, T. Bünker, F. Müller, S. Stein, M. Wengenmayr, K. Grundke, S. Beuermann, S. Kripotou, P. Pissis; „Semifluorinated methacrylate copolymers: a polymer family with high potential“, 2012 ACS Workshop on Fluoropolymers, 14.-17. Oktober, **2012**, Las Vegas, Nevada, USA

D. Pospiech (lecturer), D. Jehnichen, O. Fischer, A. Berndt, L. de Morais Schmittgens, R. Selinger, T. Bünker, P. Friedel, L. Häußler, H. Komber, K. Grundke; „Semifluorinated polymers: Self-organizing materials for self-cleaning surfaces and other applications“, 18. Juni, **2012**, Institut für Chemie, Universität Potsdam, Potsdam, Deutschland

A. Berndt (lecturer), D. Pospiech, O. Fischer, D. Jehnichen, L. Häußler, K. Grundke, *et al.*; „Struktur-Eigenschafts-Beziehungen semifluorierter Polymethacrylat-Copolymere“, Seniorenakademie (Institut für Weiterbildung e.V.), 30. November, **2011**, Hochschule Lausitz (FH) (jetzt BTU Cottbus-Senftenberg), Senftenberg, Deutschland

### **Posterpräsentationen**

A. Berndt, D. Pospiech, M. Plötner, B. Voit, W.-J. Fischer; “Dielectric characterization of cross-linked methacrylate copolymers in MIM setups and OFETs”, Center for Advancing Electronics Dresden (cfaed), Spring Research Festival, 22.-23. March, **2016**, TU Dresden, Dresden, Deutschland

A. Berndt, D. Pospiech, A. Kumar, M. Plötner, B. Voit, W.-J. Fischer; “Cross-linkable dielectric methacrylate copolymers for OTFTs”, Center for Advancing Electronics Dresden (cfaed), Autumn Research Festival, 06. Oktober, **2015**, TU Dresden, Dresden, Deutschland

A. Berndt, D. Pospiech, D. Jehnichen, M. Al-Hussein, A. Kumar, M. Plötner, B. Voit, W.-J. Fischer; “Solution processable polymeric high-k gate dielectrics for printed thin-film transistor applications”, Macromolecular Colloquium Freiburg, 25.-27. Februar, **2015**, Freiburg, Deutschland

A. Berndt, D. Pospiech, M. Plötner, B. Voit, W.-J. Fischer; “Influence of cross-linking and LC side chains on the electrical properties of dielectric copolymers”, Center for Advancing Electronics Dresden (cfaed), Autumn Research Festival, 01.-02. Oktober, **2014**, TU Dresden, Dresden, Deutschland

- A. Berndt, D. Pospiech, M. Plötner, B. Voit, W.-J. Fischer; "Development and electrical characterization of new cross-linkable polymeric gate dielectrics for solution processed TFT applications", 8th ECNP International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites, 16.-19. September, **2014**, Dresden, Deutschland
- A. Berndt, D. Pospiech, M. Plötner, B. Voit, W.-J. Fischer; "Development of new polymeric gate dielectric materials for solution processed thin film transistor applications", 3. Leibniz-Doktorandenforum der Sektion D der Leibniz Gemeinschaft, 16.-18. Juli, **2014**, Berlin, Deutschland
- A. Berndt, D. Pospiech, M. Plötner, B. Voit, W.-J. Fischer; "Preparation of thin dielectric films: parameters influencing the film properties", Center for Advancing Electronics Dresden (cfaed), Spring Research Festival, 19.-20. März, **2014**, TU Dresden, Dresden, Deutschland
- A. Berndt, B. Voit, W.-J. Fischer, D. Pospiech, M. Plötner; "New solution processable dielectrics for TFT application", Center for Advancing Electronics Dresden (cfaed), Autumn Research Festival, 27.-28. November, **2013**, TU Dresden, Dresden, Deutschland
- A. Berndt, B. Voit, W.-J. Fischer, D. Pospiech, M. Plötner; "New solution processable polymeric dielectrics for TFT application", 7th International Summer Schools on Nanosciences & Nanotechnologies, Organic Electronics & Nanomedicine (ISSON13) and 6th International Symposium on Flexible Organics Electronics (ISFOE13), ISFOE13 is part of the NANOTEXNOLOGY 2013 (International Conference & Exhibition on nanotechnologies & Organic Electronics), 06.-13. Juli, **2013**, Thessaloniki, Griechenland
- A. Berndt, B. Voit, W.-J. Fischer, D. Pospiech, M. Plötner; "New solution processable dielectrics for TFT application", Center for Advancing Electronics Dresden (cfaed), Opening Festival, 27. Februar, **2013**, TU Dresden, Dresden, Deutschland
- D. Jehnichen, D. Pospiech, P. Friedel, R. Selinger, A. Korwitz, M. Wengenmayr, A. Berndt; „T-dependent scattering experiments of random semifluorinated PMMA copolymers", DESY Photon Science Users' Meeting 2013, 23.-25. Januar, **2013**, Hamburg, Deutschland
- S. Kripotou, C. Pandis, A. Kyritsis, O. Fischer, A. Berndt, L. Häußler, D. Jehnichen, D. Pospiech, P. Pissis; „Phase transitions and dynamics in semifluorinated side-chain poly(methacrylate) copolymers studied by dielectric spectroscopy and other techniques", BDS 2012: Broadband Dielectric Spectroscopy (BDS) and its application, 7th Conference of the International Dielectric Society and 13th Conference on Dielectric & Related Phenomena, 03.-07. September, **2012**, Leipzig, Deutschland
- A. Berndt, D. Pospiech, D. Jehnichen, L. Häußler, O. Fischer, K. Pöschel; "Relationship between structure and properties of semifluorinated polymethacrylate copolymers", 11. Schwarzheider Kunststoffkolloquium des Kunststoffverbundes Brandenburg/Berlin KuVBB e.V., 21.-22. September, **2011**, Kulturhaus der BASF Schwarzheide GmbH, Schwarzheide, Deutschland

D. Jehnichen, D. Pospiech, P. Friedel, A. Berndt, A. Korwitz, S. S. Funari; „Poster: Morphology of poly(methyl methacrylate / perfluoroalkyl methacrylate) copolymers investigated by SAXS and WAXS“, Hasylab User Meeting 2011, 26.-28. Januar, **2011**, Hamburg, Deutschland

### Jahresberichte

A. Berndt, D. Pospiech, R. Pötzsch, Q.- Wei, B. Voit, M. Plötner, W.-J. Fischer; „Development of new polymers for dielectrics in thin film transistors“, IPF-Jahresbericht 2014, **2014**, Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Dresden, Deutschland

D. Jehnichen, D. Pospiech, P. Friedel, A. Berndt, L. de Morais Schmittgens, T. Bünker, R. Selinger, A. Korwitz, J. Perlich, S. S. Funari; „Self-Organizing semifluorinated methacrylate copolymers: Phase separation in bulk and thin films“, HASYLAB-Jahresbericht 2011, **2012**, Hasylab am DESY Hamburg, Beamline A2, Hamburg, Deutschland

D. Jehnichen, D. Pospiech, P. Friedel, A. Korwitz, A. Berndt, A. Janke, F. Näther, C. M. Papadakis, A. Sepe, J. Perlich; „Structure investigations in thin films of poly(pentylmethacrylate-b-methylmethacrylate)s and their nanocomposites with silica nanoparticles“, HASYLAB-Jahresbericht 2010, **2011**, Hasylab am DESY Hamburg, Hamburg, Deutschland

D. Jehnichen, D. Pospiech, P. Friedel, A. Berndt, A. Korwitz, S. S. Funari; „Random and diblock PMMA/PsfMA copolymers with multiple phase separation as studied by T-SAXS and T-WAXS“, HASYLAB-Jahresbericht 2010, **2011**, Hasylab am DESY Hamburg, Hamburg, Deutschland

### Graduierungsarbeiten

#### Masterarbeit

Hochschule Lausitz (FH) (jetzt BTU Cottbus-Senftenberg), Senftenberg, Germany; Technische Universität Dresden, Dresden, Deutschland; **2012**, „Totalsynthese und Revision der Strukturzuweisung von Antipathin A“

#### Bachelorarbeit

Hochschule Lausitz (FH) (jetzt BTU Cottbus-Senftenberg), Senftenberg, Germany; Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V., Dresden, Deutschland; **2011**, „Struktur-Eigenschafts-Beziehung semifluorierter Polymethacrylat-Copolymere“

#### Forschungsbericht Praktisches Studiensemester

Hochschule Lausitz (FH) (jetzt BTU Cottbus-Senftenberg), Senftenberg, Germany; Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V., Dresden, Deutschland; **2010**, „Synthese und Charakterisierung semifluorierter Polymethacrylat-Copolymere“

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Februar 2013 bis Mai 2016 unter der wissenschaftlichen Betreuung von Frau Prof. Dr. Brigitte Voit am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. angefertigt. Die Betreuung im Rahmen eines kooperativen Promotionsverfahrens wurde von Frau Prof. Dr. Katrin Salchert von der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg (BTU; ehemals: Hochschule Lausitz (FH), University of Applied Sciences) übernommen.

Frühere Promotionsverfahren haben nicht stattgefunden.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 23.02.2011 in geänderter Fassung vom 15.06.2011 und 18.06.2014 in vollem Umfang an.

Datum, Ort

Unterschrift